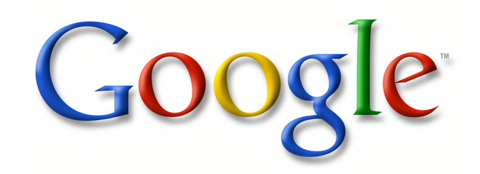


This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at http://books.google.com/



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 3 813 475

Abegg's Handbuch der

Anorganischen Chemie III,3



THE LIBRARY
OF
THE UNIVERSITY
OF CALIFORNIA
DAVIS





Handbuch

der

Anorganischen Chemie

in vier Bänden.

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. Ahrens, Breslau; Dr. Auerbach, Charlottenburg; Prof. Dr. Baur, Braunschweig; Priv.-Doz. Dr. J. v. Braun, Göttingen; Prof. Dr. Brauner, Prag; Dr. J. F. Brislee, Liverpool; Dr. Chilesotti, Turin; Prof. Dr. Cohen, Utrecht; Dr. H. M. Dawson, Leeds; Prof. Dr. Donnan, Liverpool; Priv.-Doz. Dr. K. Drucker, Leipzig; Priv.-Doz. Dr. H. Großmann, Berlin; Priv.-Doz. Dr. Herz, Breslau; Priv.-Doz. Dr. Hinrichsen, Berlin; General-Kontrolleur d. Reichsmünze Dr. Hoitsema, Utrecht; Priv.-Doz. Dr. Koppel, Berlin; Prof. Dr. Kötz, Göttingen; Prof. Dr. Ley, Leipzig; Prof. Dr. Lottermoser, Dresden; Prof. Dr. Marckwald, Berlin; Priv.-Doz. Dr. Julius Meyer, Breslau; Priv.-Doz. Dr. R. J. Meyer, Berlin; Prof. Dr. Miolati, Turin; Prof. Dr. Erich Müller, Stuttgart; Lektor Dr. Palmaer, Stockholm; Dr. H. Pick, Breslau; Priv.-Doz. Dr. Rohland, Stuttgart; Prof. Dr. Rosenheim, Berlin; Dr. G. Rudorf, London; Dr. Ruß, Wien; Priv.-Doz. Dr. Otto Sackur, Breslau; Priv.-Doz. Dr. Sachs, Breslau; Prof. Dr. Schenck, Aachen; F. Wald, Kladno; Prof. Dr. Walden, Riga; Prof. Dr. J. Walker, Dundee; Dr. Weigert, Berlin; Dr. H. Wohlwill, Hamburg

herausgegeben von

Dr. R. Abegg

a. o. Professor an der Universität Breslau.

Dritter Band

Dritte Abteilung

Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1907.

Die

Elemente der fünften Gruppe

des periodischen Systems

Aus Abegg's Handbuch der anorganischen Chemie

Dritter Band

Dritte Abteilung

Mit 23 Figuren



Leipzig
Verlag von S. Hirzel
1907.

LIBRARY
UNIVERSITY OF CALIFORNIA
DAVIS

Vorwort zu Band III, 3.

Zwischen der Herausgabe des vorliegenden Bandes, der die 5. Gruppe des periodischen Systems enthält, und seinen zeitlichen Vorgängern II, 2 und III, 1 (2. resp. 3. Gruppe) ist leider ein unerwartet langer Zeitraum verflossen, da einer der Hauptmitarbeiter dieses Bandes durch einen schweren Unfall längere Zeit an der Mitarbeit verhindert wurde. Obwohl ein Werk, das auf vielen Augen ruht, vor solchen unglücklichen Zufällen niemals sicher sein kann, so hoffen doch Herausgeber und Verleger durch die inzwischen getroffenen Maßregeln, die beschleunigte Fortführung des Werkes nach Möglichkeit sicher gestellt zu haben. Die nächsterscheinende Abteilung II, 1 (1. Gruppe des periodischen Systems) befindet sich bereits im Druck.

Den allgemeinen Bemerkungen und dem Geleitwort zu den früheren Bänden ist nichts Wesentliches hinzuzufügen. Nur auf eines sei hingewiesen: Die elektrochemischen Potentialwerte sind bereits in dem vorliegenden Bande zum Teil — künftig wird dies durchweg geschehen — mit solchen Vorzeichen versehen worden, wie sie durch die Potentialkommission der Deutschen Bunsen-Gesellschaft in Kürze zur allgemeinen Einführung vorgeschlagen werden sollen, nämlich, jede Elektrode erhält dasjenige Vorzeichen, welches die Ladung ihres Metalls in Kombination mit der Vergleichselektrode angibt. Daß dieses Prinzip in diesem Bande noch nicht allgemein durchgeführt ist, wird im einzelnen Falle für den sachverständigen Leser kaum zu Zweideutigkeiten Anlaß geben.

2887

ف ٣٤٤

Inhalt.

Die

Elemente der fünften Gruppe

des periodischen Systems

Übersicht über die Elemente der 5. Gruppe.

N, P, As, Sb, Bi; V, Nb, Ta.

Auch in dieser Gruppe ist gemäß der Nachbarschaft zur 4. Gruppe die Differenz in der Polarität zwischen den beiden Untergruppen nicht sehr groß, soweit sie sich im Atomgewicht nahe stehen. Die das typische Element N enthaltende Hauptgruppe ist bei den kleinsten Atomgewichten N, P noch deutlich negativ, diese Polarität, tritt aber, wie allgemein, um so mehr zurück, je höher das Atomgewicht steigt.

Während in den ersten 3 Gruppen die Polarität der beiden Untergruppen in gegensätzlichem Sinne sich abstuft, indem mit steigendem Atomgewicht die Hauptgruppe positiver, die Nebengruppe negativer wird, geht in der 5., wie in allen rechts von der 4. liegenden Gruppen die Abstufung der Polarität in beiden Untergruppen gleichsinnig*), die positive Polarität wächst bei beiden mit steigendem Atomgewicht, also

$$N \longrightarrow P \longrightarrow As \longrightarrow Sb \longrightarrow Bi \text{ und } V \longrightarrow Nb \longrightarrow Ta.$$

Diese Reihenfolge prägt sich in der Hauptgruppe in sehr bekannter Weise aus; in der Nebengruppe ist dafür folgendes beweisend:

1. Die Reduzierbarkeit der höchsten (5-wertigen) Valenzstufe, in denen die positive Valenz engagiert ist, wird immer geringer. Je stärker positiv polar, um so größer ist die Affinität der höchsten +-Valenz: das Ta existiert wesentlich nur 5-wertig, Nb läßt sich bis zu 3-, ja vielleicht 2-wertigen Verbindungen reduzieren und V liefert bereits eine wohl definierte 2-wertige Stufe, seine 5-wertigen Verbindungen sind sehr leicht zu reduzieren.

2. Alle drei Elemente liefern Oxyde der 5-wertigen Stufe, die als Säureanhydride fungieren. Hier ist ganz deutlich die Vanadinsäure die stärkste, die Tantalsäure die schwächste Säure, also V wesentlich negativer als Ta. Die positive Polarität des Ta befähigt Ta_2O_5 sogar als, wenn auch recht schwache, Base zu fungieren, wovon bei V_2O_5 und Nb_2O_5 nichts mehr zu erkennen ist. Im gleichen Sinne ist es zu deuten, daß die 5-wertigen Fluoride gegen Wasser vom V zum Ta zunehmend beständiger werden. Ihre Hydrolyse führt beim V zu VO_2F, bei Nb zu $NbOF_3$, während TaF_5 sich bereits wie ein nur mäßig hydrolysierbares Salz verhält. Ähnliches gilt von den übrigen Haloiden dieser Elemente.

In demselben Maße, wie die +-Polarität, nimmt die Stabilität der Wasserstoffverbindungen, in denen unsere Elemente negativ polar fungieren, ab, so daß Bi bereits keine zur Bildung von BiH_3 ausreichende H-Affinität mehr besitzt. Dagegen kommt seine negative Natur noch mit

*) Vgl. das Diagramm: Abegg, Zeitschr. anorg. Ch. 39, 367, 1904.

den stärkst positiven Elementen (z. B. in den Verbindungen Na_3Bi und NaBi) zum Vorschein. Die Nebengruppe V, Nb, Ta ist durchweg schon so stark positiv polar, daß sie keine dreiwertigen H-Verbindungen mehr liefert.

Die Halogenverbindungen sind nur beim Stickstoff gemäß seiner Negativität instabil und endotherm, die Stabilität der 5-wertigen Haloide scheint aber keine regelmäßigen Abstufungen aufzuweisen.

Die Wasseraffinität der Pentoxyde nimmt mit dem Atomgewicht der Elemente ab, N_2O_5 und P_2O_5 sind äußerst schwer anhydrisierbar, die höheren sauren wie basischen Oxydhydrate spalten ihr Wasser zunehmend leichter ab.

Die Trioxyde der Hauptgruppe zeigen sehr deutlich den Übergang von stark negativen (Säureanhydriden) durch amphotere zu positiven (deutlich basischen). So sind die Hydrate von N_2O_3 und P_2O_3 Säuren, As_2O_3 und Sb_2O_3 bilden sowohl Säuren wie Basen und Bi_2O_3 ist nur noch basisch, wenn auch schwach.

In der stärker positiven Nebengruppe haben die Trioxyde, soweit sie existieren, alle noch ziemlich deutlich basischen und kaum sauren Charakter, zumal hier selbst die Pentoxyde noch amphotere Natur zeigen, d. h. neben ihrer vorwiegenden Säurenatur noch Merkmale basischer Natur besitzen.

Die schon infolge der hohen Valenz schwach basische resp. saure Natur der Oxyde prägt sich auch darin aus, daß ihre Neutralisation mit Vorliebe in wechselndem, nicht der gewöhnlich angenommenen Äquivalenz entsprechendem Verhältnis erfolgt: die basischen Oxyde bilden basische Salze (z. B. BiOCl, VOCl usw.), die Säuren, soweit sie 3-wertige Anionen bilden können, ziehen es vor, nur primäre oder allenfalls sekundäre Anionen zu liefern (Na_2HPO_4, NaH_2PO_4, NaH_2AsO_3 usw.) oder, was im gleichen Sinne zu deuten ist, in Gestalt kondensierter Anionen aufzutreten (Pyrophosphate, Polyvanadate, -niobate, -tantalate.

Bildung komplexer Ionen tritt in dieser Reihe mit den Halogenionen kaum ein, nur mit Fluorion in ziemlichem Umfange bei der Nebengruppe. Mit Schwefelion liefern diejenigen Glieder der Hauptgruppe in wäßriger Lösung Thiosäureanionen, deren Sulfide, wie die von As und Sb, wasserbeständig sind. Aber auch beim N und P sind deutliche Anzeichen solcher Komplexbildung, allerdings unter Beteiligung des Sauerstoffs, vorhanden. Mit Sauerstoff ist die Komplexbildung, d. h. die Bildung von Oxysäuren, als eine typische Eigenschaft der ganzen Gruppe zu bezeichnen, selbst die basischen Oxyde zeigen sie in Gestalt der Kationen ($SbO^{\cdot}$, $BiO^{\cdot}$, $VO^{\cdot\cdot}$ usw.) der basischen Salze.

Innerhalb der positiven Maximalvalenz 5 zeigen alle Elemente der Gruppe mannigfaltig niedere Valenzstufen, doch scheinen sie außer bei N (in N_2O) nicht unter Zweiwertigkeit zu sinken. In der Hauptgruppe ist fast nur die 3- und 5-wertige Stufe gut definiert und stabil, während in der Nebengruppe alle Stufen von 2 bis 5 bekannt sind.

Über die Tendenz zum Valenzwechsel sind mancherlei Zahlen oder quantitative Anhaltspunkte vorhanden, doch lassen sich vorläufig keine exakten Vergleiche zwischen den Größen für die analogen Elemente gewinnen, so daß eine regelmäßige Abstufung zutage träte. So sind z. B. die Spaltungen der Pentachloride in Trichloride und Chlor scheinbar regellos: PCl_3 und $SbCl_3$ lassen sich durch Chlor von Atmosphärendruck in Pentachloride verwandeln, nicht aber die Trichloride von N, As, Bi. Natürlich ist diese Ver-

gleichsbasis kaum ausreichend, da die Temperatur und die individuelle aktive Masse jedes Trichlorids die Vergleichbarkeit illusorisch machen können. Unter den Sauerstoffverbindungen findet man in dieser Gruppe als Übergangstendenzen zwischen den Valenzen sowohl sehr starke Reduktions- (phosphorige Säure, Vanadosalze) wie erhebliche Oxydationspotentiale (Salpeter-, Arsen-, Vanadinsäure).

Bemerkenswert ist schließlich, daß die Elemente der Hauptgruppe in den dem Ammonium analogen Alkylverbindungen durchweg sehr starke Kationen $NR_4^{\cdot}$, $PR_4^{\cdot}$, $AsR_4^{\cdot}$, $SbR_4^{\cdot}$ (Alkylammonium, -phosphonium, -arsonium, -stibonium) bilden. Die Kombinationen mit H, welche dem unsubstituierten NH_4 entsprechen, sind nur noch beim P bekannt, aber hier wesentlich weniger beständig.

Die Atomvolumina der flüssigen resp. festen Elemente dieser Gruppe zeigen sowohl in der Haupt- wie in der Nebengruppe und ebenso untereinander nur geringe Abstufung, so daß hier keine Beziehung zu dem chemischen Charakter zutage tritt.

R. Abegg.

Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte III.*)

In den als Einleitung zu den im Bd. III, 1 enthaltenen Atomgewichtsbestimmungen dienenden „Allgemeinen Bemerkungen II“ wurde gesagt, daß die Ermittelung dieser wichtigen Naturkonstanten in ein Stadium aktiven Schaffens getreten ist, welches wir nach unseren besten Kräften berücksichtigen wollen, um das vorliegende Werk auf der Tageshöhe zu erhalten.

Seit der von dem Niederschreiben der zitierten Zeilen verflossenen kurzen Zeit sind besonders in den Laboratorien von Richards-Cambridge, Mass. und von Guye-Genf Arbeiten ausgeführt worden, welche sich auf die „fundamentalen“ Atomgewichte, d. i. diejenigen der Elemente Ag, K, Na, Cl, Br, J, N und S beziehen. Wir haben in dem vorliegenden Bande zwei Reihen von Fundamentalzahlen benutzt. Zunächst durchwegs die auf Ag = 107,92 bezogenen Werte: K = 39,110 (Richards und Staehler), Na = 23,006 (Richards und Wells), Cl = 35,470 (Richards und Wells), Br = 79,946 (Baxter) und J = 126,973 (Baxter). Obwohl die relativen Werte dieser Atomgewichte untereinander als mit der größten erreichbaren modernen Genauigkeit ermittelt angesehen werden müssen, so stehen sie doch sämtlich in einem unrichtigen Verhältnis zur Atomgewichtsbasis O = 16. Guye hat in den beim Atomgewicht des Stickstoffs unter [48]), [49]) und [58]) zitierten Arbeiten den Nachweis geführt, daß das auf O = 16 bezogene Atomgewicht des Silbers zwischen den Werten Ag = 107,871—107,908 liegen muß. Meiner Ansicht nach führt die neueste experimentelle Evidenz dazu, daß dieses Atomgewicht zwischen Ag = 107,88—107,90 liegt. Zu dem letzten Werte führt das Resultat der Untersuchung von Dixon und Edgar, aus der sich das Verhältnis H : Cl = 1,00762 : 35,4632 (O = 16) ergibt. Diese Zahl wird durch die neueste Untersuchung von Guye und Ter-Gazarian bestätigt, denn es wurde auf physikalisch-chemischem Wege das Atomgewicht des Chlors zu Cl = 35,461 gefunden. Auf Grund des von Richards und Wells genau ermittelten Verhältnisses der Atomgewichte Ag : Cl = 100 : 32,867 und durch Kombination mit dem obigen von Dixon und Edgar ermittelten Atomgewicht des Chlors ergibt sich als Atomgewicht des Silbers die Zahl Ag = 107,899 (Guyes Cl = 35,461 gibt Ag = 107,895).

Um zu prüfen, ob sich aus den bei der Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs ermittelten Verhältnissen unter Zugrundelegung dieses kleineren Atomgewichts des Silbers dem modernen Werte N = 14,01 näher gelegene

*) Siehe Bd. II, 2 und III, 1.

Zahlen ergeben, als der zu hohe alte Wert N = 14,045, wurden alle beim Stickstoff (und bei den übrigen Elementen die hauptsächlichsten) ermittelten Verhältnisse nicht nur mit den der Silberbasis Ag = 107,92 entsprechenden fundamentalen Atomgewichten (s. oben), sondern auch mit Ag = 107,899 (rund ist Ag = 107,90 angegeben) und den dieser Basis entsprechenden fundamentalen Atomgewichten berechnet. Einige dieser Parallelrechnungen wurden auch mit der Minimalzahl Ag = 107,88 ausgeführt. Die zweite Reihe der fundamentalen Atomgewichte ist dann Ag = 107,899; Na = 23,002; K = 39,103; Cl = 35,463; Br = 79,930 und J = 126,948. Aber auch diese Zahlen scheinen in ihrer Beziehung zur Basis O = 16 noch etwas zu hoch zu sein. Daran ist der Umstand schuld, daß die fundamentalen Atomgewichte auf Grund von unrichtig ermittelten Verhältnissen mit der Sauerstoffbasis verknüpft sind. Alle diese Verhältnisse werden in dem demnächst zu erscheinenden Bande (I. Gruppe) eingehend diskutiert werden. Was das Atomgewicht des Stickstoffs anbelangt, so sei auf den folgenden Artikel verwiesen; soviel aber kann schon heute erklärt werden, daß die in der Tabelle der internationalen Atomgewichtskommission enthaltenen Werte N = 14,01 und Ag = 107,93 inkommensurabel sind, da sie sich auf die Basis O = 16 nicht gleichzeitig beziehen können. Eine tadellose Analyse des $KClO_3$ und des $NaClO_3$ sowie eine Umrechnung fast sämtlicher Atomgewichte erweist sich als eine unbedingte Notwendigkeit.

Brauner.

Stickstoff.

Atomgewicht des Stickstoffs[1]), $N = 14{,}010$.*)

a) Wahl des Atomgewichts.

Der Stickstoff, Azote, Nitrogen wurde von Lavoisier, Dalton, Gay-Lussac u. a. für ein Element angesehen. Berzelius und andere Chemiker hielten den Stickstoff für einen zusammengesetzten Körper. Berzelius nahm an, daß der Stickstoff ein Suboxyd eines Radikals „Nitricum" ist, welches für sich nicht bestehen kann und eventuell eine elektrisch-chemische Modifikation des Wasserstoffs sein könnte. Darnach besteht der Stickstoff aus rund 43 Teilen Nitricum und 57 Teilen Sauerstoff, seine Formel ist NO und das Atomgewicht des Nitricums ist (bei $O = 16$) $N = 12{,}1 - 12{,}7$. Diese Ansicht wurde von Berzelius im Jahre 1820 bzw. 1822 zugunsten des Elementes Stickstoff aufgegeben.[2]) Im Jahre 1820 bestimmte Berzelius in Gemeinschaft mit Dulong[3]) die Dichte des elementaren Stickstoffs und sie fanden das Atomgewicht $N = 88{,}518$ ($O = 100$) gleich $N = 14{,}16$ (bei $O = 16$). Der Stickstoff tritt, nach Berzelius, nur in Doppelatomen[4]) auf, sein Äquivalent ist demnach 177,036 und da diesmals von $O = 100$ auf $O = 8$ umgerechnet werden muß, so wurde von Gmelin (1826) das Äquivalent zu $N = 14{,}00$ angenommen, in Übereinstimmung mit Prout (1815) und Meinecke (1817), die beide die runde Zahl $N = 14$ als das Verbindungsgewicht annahmen. Die Äquivalentformel für das Ammoniak war NH_3 wie jetzt, dagegen schrieb man die Oxyde des Stickstoffs NO, NO_2, NO_3, NO_4 und NO_5.

Der Stickstoff besitzt fünf H-Äquivalente, die seinen fünf Verbindungsformen NX bis NX_5 entsprechen. Von den Verbindungen, in denen Gruppen von zwei oder drei Stickstoffatomen auftreten, seien hier die Hydrazine, die Azo- und Diazokörper und das die einwertige Gruppe N_3 enthaltende Azoimid erwähnt.

---

*) Wir befolgen in diesem Werke das Prinzip, die Atomgewichtszahlen durch so viele Dezimalstellen auszudrücken, daß die letzte eine Unsicherheit von einigen Einheiten besitzt. Beträgt dieselbe fünf oder mehr Einheiten, so wird diese Dezimalstelle in der Regel gestrichen. Übrigens wird die Unsicherheit der Zahlen noch in anderer Weise möglichst deutlich auszudrücken versucht. Die internationale Atomgewichtskommission handelt in dieser Beziehung inkonsequent, denn sie befolgt in einigen Fällen das obige Prinzip, in anderen Fällen führt sie Zahlen an, deren letzte Dezimalstelle als „auf weniger als eine halbe Einheit" (Ber. 1900, S. 1882) sicher zu betrachten ist. Die soeben erschienene Atomgewichtstafel für 1907 enthält außerdem leider mehrere als unrichtig nachgewiesene Atomgewichtszahlen, besonders der „fundamentalen" Elemente: $Br = 79{,}96$; $Cl = 35{,}45$; $K = 39{,}15$; $Na = 23{,}05$ u. a.

Wir nehmen die Zahl N = 14 als Atomgewicht des Stickstoffs aus den folgenden Gründen an:

1. Es steht im Einklange mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl N = 14 stellt die kleinste Menge Stickstoff vor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Dampfes seiner zahlreichen flüchtigen anorganischen und organischen Verbindungen befindet. Auch die Dichte des freien Stickstoffs ist seinem Atomgewicht proportional, da seine Molekel aus zwei Atomen besteht.

Wegen seiner stark negativen Natur tritt der Stickstoff nicht frei, sondern nur in der Form NX_4 als Kation auf, dagegen tritt er als Anion entweder in der Form N_3 oder als zusammengesetzte Anionen auf und das physikalisch-chemische Studium der Lösungen hat das Atomgewicht des Stickstoffs nur bestätigt.

2. Die spezifische Wärme des Stickstoffgases ergibt eine Atomwärme gleich 3,4, welche Zahl vom Standpunkte der Regel von Dulong und Petit nicht behandelt werden kann. Dagegen berechnet Kopp aus der spezifischen Wärme starrer Stickstoffverbindungen die Atomwärme 6,4, doch muß diese Zahl als unsicher betrachtet werden.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus steht unser Atomgewicht des Stickstoffs im Einklange, denn der Stickstoff ist in den organischen Basen isomorph mit den Elementen P, As und Sb, welche derselben natürlichen Gruppe angehören.

4. Endlich befindet sich das Atomgewicht des Stickstoffs im Einklange mit dem periodischen Gesetz, denn die Eigenschaften des Stickstoffs und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 14 eines in der V. Gruppe 2. Reihe (V — 2) stehenden Elements, wobei jedoch nicht zu vergessen ist, daß der Stickstoff als „typisches" Element das negativste Endglied der fünften Gruppe ist und zu den negativen Elementen der sechsten Gruppe hinneigt.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

Da der Stickstoff ein Gas ist und neben festen und flüssigen auch viele gasförmige Verbindungen bildet, so erscheint es zweckmäßig die Methoden der Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffs in zwei Abteilungen zu behandeln.

In der ersten Abteilung sollen die nach gravimetrischen und maßanalytischen Methoden mit zumeist festen Stickstoffverbindungen erhaltenen Resultate von Atomgewichtsbestimmungen zusammengestellt werden (dynamische Methoden nach Gray).

Die zweite Abteilung soll die Resultate von Atomgewichtsbestimmungen enthalten, die nach physikalisch-chemischen (statischen) oder gasvolumetrischen Methoden mit Stickstoff enthaltenden Gasen erhalten wurden. Diese Einteilung entspricht am besten der historischen Reihenfolge.

Erste Abteilung. Gravimetrische Analysen und Synthesen fester Stickstoffverbindungen (dynamische Methoden).

1. Prout und Meinecke nahmen bereits 1815 und 1817 das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14 an und es wäre sehr interessant zu erforschen, wie sie zu dieser richtigen Zahl gelangten. Möglicherweise hatten sie Kenntnis von den von Berzelius[4]) 1811 ausgeführten Analysen des Salmiaks, aus denen sich die Zahlen N = 14,66 und 14,22 berechnen lassen. Berzelius selbst führt in seinem Lehrbuch[5]) als die älteste Bestimmung nur

die unserem N = 14,16 entsprechende Zahl an, die sich aus der von ihm und Dulong ermittelten Gasdichte des Stickstoffs ergibt.

2. Marignac[6]) zitiert eine ältere Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffs unbekannten Datums. Gmelin soll aus 1 Teil Silber 1,5743 bis 1,5762 Teile Silbernitrat erhalten haben. Im Mittel ist das Verhältnis Ag : $AgNO_3$ = 100 : 157,525, woraus folgt N = 14,08.

3. Turner[7]), 1833, ermittelte das Verhältnis zwischen Silbernitrat und Chlorsilber und fand dasselbe gleich $AgNO_3$: AgCl = 100 : 84,373 (84,357 — 84,389), woraus sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,03, mit Ag = 107,90 N = 14,02 und mit Ag = 107,88 N = 14,01 berechnet.

4. Penny[8]), 1839. Es wurden die folgenden 8 Verhältnisse bestimmt:

a) Synthese des Silbernitrats aus metallischem Silber. In 6 Versuchen wurde im Mittel das Verhältnis gefunden: Ag : $AgNO_3$ = 100 : 157,4417 (Min. = 157,430; Max. = 157,458), woraus sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 13,99 und mit Ag = 107,90 das Atomgewicht N = 13,98 ergibt.

b) Das Verhältnis

$AgNO_3$: AgCl = 100 : 87,3744 (Min. = 87,367; Max. = 87,388).

Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,025 und mit Ag = 107,90 das Atomgewicht N = 14,01 ergibt.

c) Chlorkalium wurde mit Salpetersäure unter Vermeidung eines Verlustes eingedampft und das erhaltene Kaliumnitrat gewogen. In sieben Versuchen wurde im Mittel das folgende Verhältnis ermittelt:

KCl : KNO_3 = 100 : 135,636 (Min. = 135,630; Max. = 135,640).

Daraus folgt mit den Ag = 107,92 entsprechenden Atomgewichten das Atomgewicht N = 14,05.

d) Kaliumnitrat wurde mit Salzsäure wie oben eingedampft und das erhaltene Chlorkalium gewogen. In sieben Versuchen wurde im Mittel das folgende Verhältnis ermittelt:

KNO_3 : KCl = 135,633 : 100 (Min. = 135,628; Max. = 135,641).

Daraus folgt mit Ag = 107,92 usw. das Atomgewicht N = 14,05.

e) Kaliumchlorat wurde durch Einwirkung von Salpetersäure wie oben in das Kaliumnitrat umgewandelt. In vier Versuchen wurde im Mittel das Verhältnis gefunden:

$KClO_3$: KNO_3 = 100 : 82,500 (Min. = 82,497; Max. = 82,505).

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 usw. das Atomgewicht N = 14,02.

f) In gleicher Weise wurde das Natriumchlorat in das Natriumnitrat umgewandelt. In drei Versuchen wurde im Mittel das Verhältnis

$NaClO_3$: $NaNO_3$ = 100 : 79,8823 gefunden (Min. = 79,875; Max. = 79,890).

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,05.

g) Penny behandelte Natriumchlorid mit Salpetersäure und wog das erhaltene, trockene Natriumnitrat. In sieben Versuchen wurde im Mittel das folgende Verhältnis gefunden:

NaCl : $NaNO_3$ = 100 : 145,4164 (Min. = 145,408; Max. = 145,424).

Mit den auf Ag = 107,92 reduzierten neuen Atomgewichten Na = 23,006 und Cl = 35,47 berechnet man das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,028.

h) Endlich wurde noch das in g) angegebene Verhältnis in umgekehrter Weise ermittelt, indem Natriumnitrat durch Eindampfen mit Salzsäure in Natriumchlorid übergeführt wurde. Das Verhältnis ist im Mittel

$NaNO_3$: NaCl = 145,410 : 100 (Min. = 145,391; Max. = 145,419).

Daraus berechnet man das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,024.

„Die bewundernswerte Genauigkeit von Pennys Arbeiten ist keineswegs durch komplizierte Vorrichtungen erreicht worden. Einige Rundkolben, ein Sandbad und eine Wage bilden den ganzen Apparat, dessen sich Penny bediente, und dennoch stehen seine Ergebnisse kaum den besten nach, die wir besitzen" (Ostwald[9]).

5. Svanberg[10]), 1842, erhielt durch Erhitzen des Bleinitrats in vier Versuchen 67,4016 % Bleioxyd. Aus dem Verhältnis

$$PbO : N_2O_5 = 67,4016 : 32,5984$$

ergibt sich das Atomgewicht N = 13,907.

6. Marignac[11]), 1843. Zur Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs wurden drei Methoden benutzt:

a) Metallisches Silber wurde in einer Retorte in Salpetersäure aufgelöst und die mit den Dämpfen mit übergerissenen Anteile wurden in einem Rezipienten mit Wasser aufgefangen, diese Flüssigkeit wurde als Chlorid gefällt, und die etwa 10—30 mg betragende Menge desselben wurde von dem angewandten Silber in Abzug gebracht, was leider nicht einwandfrei ist. Das Silbernitrat wurde in einem trockenen Luftstrome bei einer möglichst wenig erhöhten Temperatur geschmolzen und seine wäßrige Lösung wurde neutral gefunden.

Es wurden fünf Versuche ausgeführt, wobei die angewandten Mengen Silber 57,844—200,000 g und die erhaltenen Mengen Silbernitrat 91,047 bis 314,894 g betrugen. Das Verhältnis ist im Mittel

$$Ag : AgNO_3 = 100 : 157,430 \ (Min. = 157,401; \ Max. = 157,447).$$

Korrigiert auf den luftleeren Raum wird die obige Zahl, nach Marignac zu 157,455. Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,005; mit Ag = 107,90 wird N = 13,993. Marignac selbst berechnet N = 14,006.

b) Marignac bestimmte das Verhältnis zwischen dem Chlorkalium und dem aus dem unter a) erhaltenen und umkristallisierten Silbernitrat. Er sagt ausdrücklich, daß dieses Salz hartnäckig einen Überschuß von Salpetersäure zurückhält, andererseits aber durch anhaltendes Erhitzen zersetzt werden kann. Es wurden sechs Versuche ausgeführt, wobei 1,849—6,191 g KCl und 4,218 bis 14,110 g $AgNO_3$ angewandt wurden. Das Verhältnis wurde im Mittel gefunden zu $KCl : AgNO_3 = 100 : 227,986$ (Min. = 227,91 mit dem Nitrat aus zweiter Kristallisation, Max. = 228,09 mit dem Nitrat aus erster Kristallisation). Die Zahl 227,986 wird, nach Marignac, durch Reduktion auf den luftleeren Raum zu 227,904, woraus sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,083, mit Ag = 107,90 aber N = 14,069 ergibt, also in beiden Fällen entschieden zu hohe Zahlen. Marignac selbst berechnet N = 14,030.

c) Marignac bestimmte das Verhältnis zwischen dem Silber und zwischen resublimiertem und aus kochendem Alkohol umkristallisiertem Salmiak. Es wurden sieben Versuche ausgeführt, wobei

$$4,326—12,497 \text{ g Ag und } 2,143—6,191 \text{ g } NH_4Cl$$

verwendet wurden. Im Mittel ist das Verhältnis

$$Ag : NH_4Cl = 100 : 49,522 \ (Min. = 49,482; \ Max. = 49,545),$$

welches nach angebrachter Vakuumkorrektion 49,556 wird. Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 13,980; mit Ag = 107,90 wird N = 13,977. Marignac selbst berechnet N = 14,025 und als Mittel der drei Versuchsreihen N = 14,020.

Es mag hier erwähnt werden, daß die von Marignac in der zitierten Arbeit gefundenen Atomgewichte

Ag = 107,921; K = 39,115; N = 14,02 (und Cl = 35,456)
unseren jetzigen Werten näher liegen als die später von **Stas** gefundenen.

7. **Pelouze**[12]), 1845, ermittelte in der schon öfters in diesem Werke angeführten Weise das Verhältnis zwischen dem Ammoniumchlorid und dem zu seiner Fällung als Chlorid notwendigem Silber. Er fand dasselbe als Mittel von zwei Versuchen NH_4Cl : Ag = 49,5365 : 100 (49,517 und 49,556). Daraus berechnet sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 13,959; mit Ag = 107,90 ist N = 13,956. Da nur das „Silberende" der Reaktion bestimmt wurde, und das Silber wohl nicht ganz rein war, so muß das Resultat zu niedrig sein.

8. **Stas**, 1860. Das Atomgewicht des Stickstoffs läßt sich aus den folgenden in seiner ersten großen Publikation „Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques" enthaltenen Bestimmungen von **Stas** berechnen:

a) **Stas.**[13]) Synthesen des Silbernitrats. Reines Silber wurde ohne Verlust in destillierter Salpetersäure gelöst und die Lösung ohne Verlust eingedampft. Das erhaltene Silbernitrat wurde zuerst unterhalb seines Schmelzpunktes getrocknet und dann gewogen und dann wurde es geschmolzen und gewogen.

Es wurden acht Versuche ausgeführt, wobei (auf das Vakuum reduziert) 77,2684—404,997 g Silber verwendet und 121,6919 g (ungeschm.) beziehungweise 121,6749 g (geschm.) bis 637,755 g (ungeschm.) bzw. 637,713 g. (geschm.) Silbernitrat erhalten wurde. Das Resultat eines Versuchs wurde verworfen. Die ersten sechs Versuche wurden in Kolben aus böhmischem Glas, der letzte im Platingefäß ausgeführt.

α) Aus dem Gewicht des ungeschmolzenen Silbernitrats ergibt sich im Mittel das Verhältnis

Ag : $AgNO_3$ = 100 : 157,4857 (Min. = 157,471; Max. = 157,510).

Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,039; mit Ag = 107,90 wird N = 14,027.

β) Aus dem Gewicht des geschmolzenen Silbernitrats ergibt sich im Mittel das Verhältnis

Ag : $AgNO_3$ = 100 : 157,472 (Min. = 157,463; Max. = 157,481).

Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,024; mit Ag = 107,90 wird N = 14,012; mit Ag = 107,88 wird N = 14,00.

Mit Rücksicht darauf, daß **Marignac** (siehe 6.) gezeigt hat, wie schwer es ist, aus dem Silbernitrat die freie Salpetersäure auszutreiben, ist die Bemerkung von **Stas** wichtig, daß die Lösung des erhaltenen Silbernitrats gegen Lackmus neutral reagierte.

b) **Stas**[14]) ermittelte das Verhältnis zwischen dem Silber und dem Chlorammonium. Der **Prout-Dumasschen** Hypothese (Ag = 108, N = 14, H = 1, Cl = 35,5) entsprechende Mengen reines Silber und auf verschiedene Weise bereitetes Chlorammonium wurden genau ausgewogen, das Silber wurde in einer verschlossenen Flasche gelöst und zu der mit einer Menge Wasser, die nur der 30—50fachen Menge des angewandten Silbers gleich war, verdünnten Silbernitratlösung wurde im inaktinischen Lichte das Chlorammonium hinzugefügt und das Ganze längere Zeit geschüttelt, wobei vollständige Klärung der Flüssigkeit eintrat. Da die Lösung, in welcher sich das Silber und das Chlorammonium im Verhältnis 100 Ag : 49,537 NH_4Cl befanden (= 108 : 53,5), aber in welcher sie sich im Verhältnis 100 Ag : 49,6 befinden sollten, damit beide in äquivalenten Mengen vorhanden sind, einen Überschuß an (ungefälltem) Silber enthielt, so wurde dieser Überschuß an Silber mit einer

verdünnten, ungefähr zentinormalen Lösung (liqueur décime) von Chlornatrium weggenommen, bzw. ermittelt.

Stas ist es, wie hier ausdrücklich hervorgehoben werden muß, nicht entgangen, daß eine wie oben erhaltene Lösung, aus der fast alles Silber ausgefällt wurde, so daß sie nur 1—2 mg im Liter enthält, sowohl durch eine zentinormale Silberlösung, als auch durch eine Kochsalzlösung gefällt wird. Der durch die Salzlösung erhaltene Niederschlag ist (im gelben Lichte) undurchsichtig gelb und glänzend, der durch eine Silbernitratlösung erhaltene weißlich und durchscheinend. Diese auf S. 361 seiner Oeuvres I beschriebene Erscheinung wurde von Stas[15]) später sehr eingehend studiert, aber im Jahre 1860 überwand er diese Schwierigkeit in der Weise, daß er immer die zentinormale Kochsalzlösung so lange hinzufügte, bis kein Niederschlag mehr entstand.

Stas führte in dieser Versuchsreihe 14 Versuche aus, wobei die Mengen Chlorammonium 1,92278—24,9257 g (im Vakuum), die Mengen Silber 3,88261 bis 50,3173 g betrugen. Der Überschuß an Silber betrug 0,009—0,0567 g, die entsprechende Menge Salmiak ist 0,004464—0,02812 g und diese letztere wird dem Gewicht des Salmiaks hinzuaddiert. Das Verhältnis wurde in den folgenden Grenzen liegend gefunden: $Ag:NH_4Cl = 100:49{,}568—49{,}600$. Stas verwirft das Resultat von vier Versuchen, die 49,568—49,581 ergaben, da er den Salmiak für sauer hielt und gab dem Mittelwert aus den zehn letzten Versuchen den Vorzug, der das folgende Verhältnis vorstellte: $Ag:NH_4Cl = 100:49{,}5944$. Daraus berechne ich mit $Ag = 107{,}92$ das Atomgewicht $N = 14{,}022$ und mit $Ag = 107{,}90$ wird $N = 14{,}018$.

Die verworfenen vier ersten Versuche allein würden das Verhältnis $Ag:NH_4Cl = 100:49{,}5745$ und das Atomgewicht $N = 14{,}000$ ($Ag = 107{,}92$) bzw. $N = 13{,}997$ ($Ag = 107{,}90$) ergeben haben. Es ist bemerkenswert, daß Stas, als er später die angewandte Bestimmungsmethode vervollkommnete, höhere Verhältniszahlen für NH_4Cl: 49,5973 (1865) und 49,5992 (1881) fand, woraus ein noch höheres und wie wir heute wissen, von dem wahren Werte noch mehr entferntes Atomgewicht des Stickstoffs resultierte: 14,025—14,022 (1865) und 14,027—14,023 (1881).

Der Umstand, daß Stas nur das „Chlorende“ der Reaktion bestimmte, ließ ihn, wie eine einfache Überlegung ergibt, die Verhältniszahl 49,5944 zu hoch und deshalb auch das Atomgewicht des Stickstoffs zu hoch finden. Hätte eine Okklusion von Silbernitrat im gefällten Silberchlorid stattgefunden, wie dieselbe von Richards und Wells in den Versuchen von Stas oft angenommen wird, so würde Stas einen zu geringen Überschuß an Silber gefunden haben und dieser Fehler würde zu einem zu niedrigen Atomgewicht und umgekehrt würde eine Okklusion von Salmiak zu einem zu hohen Atomgewicht des Stickstoffs führen. Übrigens sei hier hervorgehoben, daß die Eigenschaft des Chlorsilbers, fremde in der Lösung, aus welcher dasselbe gefällt wird, enthaltene Stoffe zu okkludieren, Stas nicht unbekannt war, wie er auf S. 325 der Oeuvres I (1860) ausdrücklich hervorhebt; er irrte sich nur, indem er annahm, diesen Versuchsfehler vermieden zu haben.

Endlich würde die Gegenwart von etwas freier Salzsäure im Chlorammonium ein zu niedriges Atomgewicht des Stickstoffs veranlaßt haben.

c) Stas[16]) ermittelte in derselben Weise wie in b) das Verhältnis zwischen dem Silbernitrat und dem Chlorkalium. Es wurden zehn Versuche mit

4,72463—15,3210 g KCl und 10,78100—34,9614 g $AgNO_3$ (Vakuumgewichte) ausgeführt und das folgende Verhältnis gefunden:

$AgNO_3 : KCl = 100 : 43,8758$ (Min. = 43,864; Max. = 43,885).

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 und K = 39,110 das Atomgewicht N = 14,059; mit Ag = 107,90 und K = 39,103 wird N = 14,047.

d) Stas [17]) ermittelte endlich das Verhältnis zwischen dem Silbernitrat und dem Chlorammonium. Es wurden vier Versuche mit 4,61144—6,98077 g NH_4Cl und mit 14,65317—25,1430 g $AgNO_3$ ausgeführt und es wurde das Verhältnis wie folgt gefunden:

$AgNO_3 : NH_4Cl = 100 : 31,488$ (Min. = 31,486; Max. = 31,490).

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,006; mit Ag = 107,90 ist N = 14,003.

9. Stas, 1865. In seiner zweiten großen Arbeit „Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leur rapports mutuels" finden sich Bestimmungen von vier Verhältnissen vor, aus denen sich das Atomgewicht des Stickstoffs berechnen läßt.

a) Stas [18]) ermittelte das Verhältnis zwischen dem Chlorammonium und dem zu seiner Fällung nötigen Silber. Es wurden mit Chlorammonium verschiedener Darstellung neun Versuche ausgeführt, wobei die angewandten Mengen Chlorammonium zwischen 6,2250—39,62130 g schwankten und das Gewicht des zur Fällung nötigen Silbers 12,5663—79,98313 g betrug. Außer den Resultaten der neun Versuche wurden zur Berechnung des Verhältnisses noch die Resultate von drei scheinbar besten der im Jahre 1860 ausgeführten gleichen Versuche, von denen bereits oben unter 8b) die Rede war, verwendet. Das Verhältnis beträgt im Mittel

$Ag : NH_4Cl = 100 : 49,5973$ (Min. = 49,592; Max. = 49,602).

Als Atomgewicht des Stickstoffs berechnet man mit Ag = 107,92 die Zahl N = 14,025, mit Ag = 107,90 dagegen N = 14,022, also höhere Zahlen, als sie im Jahre 1860 von Stas nach derselben Methode erhalten wurden (vgl. 8b).

b) Stas [19]) ermittelte das Verhältnis zwischen dem Chlorkalium und dem durch Eindampfen mit Salpetersäure daraus erhaltenen Kaliumnitrat, indem er, allerdings unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaßregeln, den Versuch von Penny (siehe 4c) wiederholte. Es wurden sieben Versuche ausgeführt, wobei aus 14,2578—80,2610 g Chlorkalium 19,3415—108,8665 g Kaliumnitrat (in der Luft gewogen) erhalten wurden, oder aus 100 Teilen KCl wurde 135,638—135,655, im Mittel 135,6453 KNO_3 erhalten. Auf das Vakuum reduziert wird das Verhältnis $KCl : KNO_3 = 100 : 135,6423$, woraus man mit Ag = 107,92, K = 39,110 und Cl = 35,47 das Atomgewicht N = 14,052, mit Ag = 107,90, K = 39,103 und Cl = 35,463 das Atomgewicht N = 14,040 berechnet, also durchwegs zu hohe Werte.

c) Stas [20]) verwandelte in derselben Weise wie in 9b) das auf verschiedene Weise dargestellte Chlornatrium in Natriumnitrat. Er führte fünf Versuche aus, bei denen aus 14,5380—120,0110 g Chlornatrium 21,1465—174,5590 g Natriumnitrat (in der Luft gewogen) erhalten wurden, oder es wurden aus 100 Teilen NaCl 145,443—145,468, im Mittel 145,4576 Teile $NaNO_3$ erhalten. Auf den luftleeren Raum reduziert wird dieses Verhältnis $NaCl : NaNO_3 = 100 : 145,4526$ Daraus berechnet man mit den Ag = 107,92 entsprechenden Atomgewichten das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,049, mit Ag = 107,90 wird das Atomgewicht N = 14,037, also wieder zu hoch!

Da das in b) und c) erhaltene Kalium- und Natriumnitrat nach dem

Schmelzen entweder neutral oder sogar „très sensiblement alcalin" war, so ist das zu hoch gefundene Molekulargewicht dieser beiden Salze durch Anwesenheit freier Salpetersäure nicht zu erklären.

d) Stas[21]) wiederholte endlich die schon früher (siehe 8a) ausgeführte Synthese des Silbernitrats, indem er von metallischem Silber ausging, welches noch etwas reiner war, als das im Jahre 1860 von ihm angewandte. Das Silber wurde unter Vermeidung jedes Verlustes in destillierter Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft und das erhaltene Silbernitrat im Strome von durch Verbrennen ihrer organischen Bestandteile gereinigter Luft so lange bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt, bis ganz neutrale Luft entwich. Dieser Zustand entspricht der ersten Wägung. Dann wurde das Silbernitrat geschmolzen, wobei noch eine Spur Säure entwich und wieder gewogen. Stas führte diesmal nur zwei Versuche aus. Das Gewicht des Silbers betrug 82,3231 und 136,2952 g, dasjenige des ungeschmolzenen Silbernitrats: 129,6555 und 214,6600 g und das des geschmolzenen Salzes 129,6420 und 214,6462 g (im Vakuum).

α) Aus dem Gewicht des ungeschmolzenen Silbernitrats ergibt sich im Mittel das Verhältnis $Ag : AgNO_3 = 100 : 157,4952$ (157,4940—157,4964 g). Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,049, mit Ag = 107,90 wird das N = 14,037.

β) Aus dem Gewicht des geschmolzenen Silbernitrats ergibt sich im Mittel das Verhältnis $Ag : AgNO_3 = 100 : 157,484$ (157,480—157,488). Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,037; mit Ag = 107,90 wird N = 14,025; mit Ag = 107,88 wird N = 14,015. Stas erhielt hier in beiden Fällen ein höheres Atomgewicht des Stickstoffs als im Jahre 1860 nach der gleichen Methode (siehe 8*α* und 8*β*).

Stas konnte das erhaltene Nitrat diesmal nicht auf seine Reaktion prüfen, aber mit Rücksicht auf die im Jahre 1860 sowie die mit KNO_3 und $NaNO_3$ gemachte Erfahrung (siehe 8a) erklärt er dasselbe eher für alkalisch als für sauer.

Es wäre von großer Wichtigkeit, wenn ein Chemiker auf Grund von neuen, fehlerfreien Experimenten die Erklärung der Frage bringen würde, ob Stas, von einer bestimmten Menge Silber ausgehend, durch Synthese wirklich zu viel Silbernitrat erhielt und warum? Unter Annahme der Atomgewichte Ag = 107,90 und N = 14,009 hätte er aus 100 Teilen Ag 157,469 Teile $AgNO_3$ erhalten sollen. Diese Menge oder eine Spur weniger d. i. 157,463 Teile, erhielt Stas (1860 siehe 8*β*) als Minimum unter allen seinen Versuchen, beim Arbeiten in einem Glasgefäße und Schmelzen des Salzes und die fast gleiche theoretische Menge 157,469 erhielt er, als er die Synthese in einem Platingefäß ausführte und das geschmolzene Salz wog. Ein zweites genau so erhaltenes Resultat hat er aber verworfen, da die Zahl 157,450 zu niedrig war und die ganze Operation auf einen Verlust hindeutete. Das Maximum an erhaltenem geschmolzenem Silbernitrat erreichte dagegen die Zahl 157,488.

Da Stas das sehr hygroskopische Silbernitrat stets durch Chlorcalcium vor der Feuchtigkeitsanziehung schützte, so kann der durch Feuchtigkeitsanziehung veranlaßte Fehler nur sehr minimal gewesen sein und ich bin außerstande mir vorzustellen, worin die Fehlerquelle der Versuche von Stas bestanden haben mag. Wenn das neue Atomgewicht des Stickstoffs N = 14,009 mit dem von Stas gefundenen Verhältnis $Ag : AgNO_3 = 100 : 157,484$ übereinstimmen sollte, so müßte das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,872 betragen!

10. Stas, 1876—1881. Nachdem Stas in seinen „Recherches de statique chimique" das Verhalten der verschiedenen Modifikationen des Chlorsilbers und Bromsilbers und ihre Löslichkeit studiert hatte, ermittelte er[22]) das Verhältnis zwischen dem Silber und dem Chlorammonium (siehe 8b und 9a) von neuem, indem er den durch die Löslichkeit des Silbers veranlaßten Fehler genau berücksichtigte und vollständig vermied. Dies geschah nach zwei Methoden.

Nahezu äquivalente Mengen Silber und Chlorammonium wurden ausgewogen, das Silber in Salpetersäure ohne Verlust gelöst und das Chlorammonium hinzugefügt. Nach längerem Schütteln und Klären wurde die über dem Chlorsilber stehende klare Flüssigkeit auf einen Überschuß von Chlor oder Silber geprüft.

a) Es wurde diese Lösung zunächst durch Titrieren mit einer etwa zentinormalen*) Chloridlösung bis zum Aufhören der Trübung gefällt, d. i. es wurde das „Chlorende" der Reaktion, wie wir es der Kürze halber in diesem Handbuch nennen, bestimmt. Nachdem die Lösung geschüttelt wurde und sich klärte, wurde sie mit einer zentinormalen Silbernitratlösung bis zum Erreichen des „Silberendes" titriert. Der zwischen dem Chlorende und Silberende liegende Mittelwert wurde als die Grenze der Reaktion angenommen. Es wurden zwei Versuche mit 5,56114 und 5,57015 g NH_4Cl und 11,22653 und 11,24440 g Ag ausgeführt. Dabei wurde im Mittel das folgende Verhältnis gefunden $Ag:NH_4Cl = 100:49,6000$. Im ersten Falle gab die Bestimmung des Chlorendes 49,6398 und des Silberendes 49,5603 und die mittlere Grenze war 49,60005, im zweiten Falle: Chlorende 49,63966; Silberende 49,56032; mittlere Grenze 49,59999.

b) Die genaue Grenze der Reaktion wurde mittels eines Instruments bestimmt, welches in der von Richards modifizierten Form den Namen „Nephelometer" erhielt und mittels dessen man auf Grund der durch Chlorionen oder Silberionen in der Lösung (des Chlorsilbers) hervorgebrachten Trübung erkennen kann, wieweit man sich von der wahren Grenze der Reaktion befindet. Die in den drei Versuchen angewandten Substanzmengen betrugen 5,42614—6,04850 g NH_4Cl und 10,93979—12,19455 g Ag. Es wurden die folgenden Verhältnisse gefunden $Ag:NH_4Cl = 100:49,599$; 49,600 und 49,597.

Das Mittel sämtlicher unter a) und b) erhaltenen Resultate führt zum mittleren Verhältnis $Ag:NH_4Cl = 100:49,5992$ und daraus ergibt sich als Atomgewicht des Stickstoffs mit Ag = 107,92 N = 14,027 und mit Ag = 107,90 ist N = 14,024.

Diese zu hohen Werte für das Atomgewicht des Stickstoffs lassen sich (siehe 8b und 9a) nur dadurch erklären, daß Stas, indem er zu der Lösung des Silbernitrats festes Chlorammonium hinzufügte, eine Okklusion des letzteren im Chlorsilber veranlaßte, wodurch der Verbrauch an Silber geringer und die Verhältniszahl größer wurde.

c) Stas[23]) ermittelte das Verhältnis zwischen dem Bromammonium und dem zur Fällung des darin enthaltenen Broms nötigen Silber. Die Fällung der Silberlösung durch das Ammoniumbromid geschah in derselben Weise, wie beim Chlorammonium.

---

*) Stas nennt diese Lösungen „liqueurs décimes". Sie enthielten im Liter 1 g Silber oder eine äquivalente Menge Chlorammonium oder der Salze KCl, NaCl, KBr, NaBr, NH_4Br. Sie sind demnach ungefähr zentinormal.

Stas hatte durch seine schon früher zitierten, sehr eingehenden Untersuchungen über die Silberhaloide erkannt, daß eine saure oder neutrale Lösung, die $^{1}/_{5\,000\,000}$ Silber enthielt, durch eine äquivalente Lösung eines Bromids in 12—15 Minuten noch getrübt wird, während eine neutrale Bromidlösung, die $^{1}/_{10\,000}$ davon enthält, durch eine Silberlösung nicht einmal nach 30 Minuten getrübt wird, außer daß man davon mehr als $^{1}/_{100\,000}$ des Gewichts der Lösung hinzufügt. Da ferner das aus einer stark angesäuerten Lösung gefällte Bromsilber, wie Stas genau bekannt war, eine noch größere Neigung zeigt als das Chlorsilber, Silbernitrat zurückzuhalten, mitzureißen (zu „okkludieren", wie wir heute sagen „adsorptive Okklusion") — so wurde die Menge der zur Lösung des Silbers notwendigen Salpetersäure auf das Minimum reduziert und die Lösung wurde durch zwei Stunden geschüttelt. Der nach der Doppelzersetzung des Bromammoniums und des Silbernitrats in der „Mutterlösung" vorhandene geringe Überschuß an freiem Silber wurde aus dem oben angegebenen Grunde mit einer „zentinormalen" Bromammoniumlösung bestimmt. Stas bestimmte diese Silbermenge dadurch, daß er nacheinander zunächst eine „zentinormale" Bromidlösung zu der „Mutterlösung" hinzufügte, bis alles Silber gefällt wurde und ein geringer Überschuß an Bromid vorhanden war, d. h. er bestimmte das „Bromende" der Reaktion und dieser letztere Überschuß wurde durch Hinzufügen einer gleich starken Silberlösung weggenommen, d. h. es wurde das Silberende der Reaktion bestimmt, bis eine Lösung erhalten wurde, die weder durch eine „zentinormale" Silberlösung, noch durch eine „zentinormale" Bromidlösung getrübt wurde. Es fiel demnach das „Bromende" mit dem „Silberende" in einen Punkt zusammen. In der Tat entstand in je 200 cm³ der einen Gleichgewichtszustand zwischen den zugesetzten Silber- und Bromionen besitzenden „Mutterlauge" weder durch einen Tropfen einer Silberlösung, noch durch einen Tropfen einer Bromidlösung eine Trübung, so daß sie weniger als 0,000004 g Ag in 200 cm³ oder weniger als $^{1}/_{5\,000\,000}$ Silber enthielt.

Ich habe die obigen Einzelheiten angeführt, um zu zeigen, daß Richards im Irrtum war, wenn er behauptete, daß das „Hinundhertitrieren" mit Silber- und Bromionen Stas unbekannt war und zuerst von Hoskyns Abrahall 1889—1891 (siehe Bor) angewandt wurde. Ferner hütete sich Stas auch in dieser Arbeit, grobe, durch adsorptive Okklusion von Silbernitrat im Silberbromid veranlaßte Fehler zu begehen.

In den letzten Jahren wurde von Richards gezeigt, daß infolge der geringen Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser das „Bromende" der Reaktion mit dem „Silberende" derselben nicht genau zusammenfällt, wie dies Stas annahm, sondern daß zwischen diesen beiden Punkten ein Intervall vorhanden ist, eine Spannung, welche allerdings viel kleiner ist als bei der Fällung des Chlorsilbers. Diese Spannung lag innerhalb der von Stas als minimale Flüssigkeitsmenge benutzten fünf Tropfen seiner titrierten Lösungen und der durch deren Vernachlässigung veranlaßte Fehler fällt mit Rücksicht auf die angewandten großen Mengen von Substanzen nicht ins Gewicht.

Stas führte nach dieser Methode sieben Versuche aus, bei denen die angewandten Mengen von Bromammonium 8,93490—24,36270 g und von Silber 9,84660—26,84869 g betrugen. Im Mittel wurde das Verhältnis gefunden $Ag : NH_4Br = 100 : 90,8296$ und die einzelnen Resultate schwanken zwischen 90,8297 und 90,8137.*) Daraus ergibt sich mit $Ag = 107,92$. Das Atom-

*) Clarke, „Recalculation", S. 62, gibt als Resultat des letzten Versuchs 90,832 statt 90,8302 an, wodurch er zu dem unrichtigen Mittelwert 90,8299 gelangt.

gewicht des Stickstoffs zu N = 14,045 und mit Ag = 107,90 wird das N = 14,042.

Das aus dem Verhältnis des Silbers zum Bromammonium berechnete Atomgewicht des Stickstoffs ist größer, als das aus dem Chlorammonium berechnete. Dies erklärt sich dadurch, daß Stas die Silberlösung mit einer konzentrierten Lösung von Bromammonium zusammenbrachte und fällte und so die günstigsten Bedingungen zu einer Okklusion von Bromammonium durch das Bromsilber herbeiführte, da Lösungen von undissoziierten Salzen okkludiert werden. Stas war also nicht imstande zu vermeiden, daß die von ihm beobachtete größere Neigung des Bromsilbers, Salze aus Lösungen zu okkludieren, als dieselbe das Chlorsilber besitzt, beim Bromid zu seinem Ungunsten zur Geltung kam.

Scott fand 1901 das obige Verhältnis zu $Ag : NH_4Br = 100 : 90,795$, also um 0,035 Teile weniger NH_4Br als Stas. Man kann annehmen, daß diese Differenz die Menge Bromammonium vorstellt, die in den Versuchen von Stas okkludiert wurde. Die absoluten Mengen, Ammoniumbromid, die in den Versuchen von Stas vom Bromsilber okkludiert wurden, betragen demnach 0,0035—0,009 g.

Es muß noch bemerkt werden, daß Stas aus seinen Versuchen über das Verhältnis des Chlorammoniums zu Silber das Molekulargewicht des NH_4 zu 18,075 berechnete und aus dem Verhältnis des Bromammoniums zu Silber $NH_4 = 18,077$ ableitete. Daraus würde sich mit dem damals zu H = 1,0025 angenommenen Atomgewicht des Wasserstoffs im ersten Falle (18,075—4,01) N = 14,065, im zweiten Falle (18,077 — 4,01) sogar N = 14,067 ergeben. Stas leitet aber daraus N = 14,054—14,069 ab, im Mittel N = 14,0550(!) ab.

Dagegen benutzte Brauner[24]) als er im Jahre 1888 den Kampf für die jetzt allgemein angenommene Basis O = 16 und gegen H = 1 begann, die Resultate der obigen Versuche von Stas dazu, um zu beweisen, daß sich aus denselben das Verhältnis H : O = 1,00725 : 16 = 1 : 15,8848 ergibt. Das daraus abgeleitete Atomgewicht des Wasserstoffs H = 1,00725 ist viel größer, als der bisher angenommene Wert H = 1,0025 (Ostwald nahm damals H = 1 und O = 16 an) und die neue Zahl kommt dem später von Morley gefundenen Werte (H = 1,00762) merkwürdig nahe.

10. Julius Thomsen[25]), 1894. Der Zweck dieser Untersuchung war eigentlich eine Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs, aber, da wir dieses letztere jetzt sehr genau kennen, so können wir die von Thomsen erhaltenen Data für die Berechnung des Atomgewichts des Stickstoffs verwerten. Thomsen ließ eine gewogene Menge Wasser eine gewogene Menge Chlorwasserstoff absorbieren, bestimmt durch Gewichtsvermehrung des Apparats und ebenso wurde in den Apparat reines Ammoniak im geringen Überschuß eingeleitet. Ein gleiches Gefäß diente als Tara. Der geringe Überschuß an Ammoniak wurde durch Titration mit Salzsäure bestimmt.

Es wurden drei Reihen von im ganzen 18 Versuchen ausgeführt, wobei die verwendeten Mengen HCl zwischen 3,9425—19,4578 g und diejenigen des NH_3 zwischen 1,8409—9,0890 g schwankten. Das Verhältnis ist im Mittel $NH_3 : HCl = 100 : 214,093$ (Min. = 214,03; Max. = 214,118). Durch Vakuumreduktion wird die Mittelzahl gleich 213,94. Daraus ergibt sich mit dem Ag = 107,92 entsprechenden Cl = 35,47 das Atomgewicht N = 14,028 und mit dem Ag = 107,90 entsprechenden Cl = 35,463 erhält man N = 14,024.

Da das ermittelte Verhältnis von einer genauen Bestimmung des Neutra-

litätspunktes des erhaltenen Salmiaks abhängt, der letztere aber vom Wasser hydrolytisch gespalten wird, so ist der Endpunkt der Reaktion eine Funktion der anwesenden Wassermenge, aber es wird jedesmal zu wenig Salzsäure und zu viel Ammoniak gefunden, was zu einem zu hohen Atomgewicht des Stickstoffs führen muß.

11. Hibbs[26]), 1896, bestimmte das Verhältnis zwischen dem Kaliumnitrat und dem daraus zu erhaltenden Chlorid, indem er das erstere im Chlorwasserstoffstrome erhitzte. In derselben Weise wurde Natriumnitrat in das Chlornatrium umgewandelt.

a) Das Verhältnis $KNO_3 : KCl$ wurde durch fünf Versuche bestimmt, in denen 0,11090—0,24284 g KNO_3 verwendet und 0,08177—0,17903 g KCl erhalten wurde und dasselbe beträgt $KNO_3 : KCl = 135{,}627 : 100$ (135,620—135,642). Daraus berechnet man mit den Ag = 107,92 entsprechenden Atomgewichten N = 14,040 und mit den Ag = 107,90 entsprechenden Daten N = 14,029.

b) Das Verhältnis $NaNO_3 : NaCl$ wurde ebenfalls durch fünf Versuche bestimmt, in denen 0,01550—0,93718 g $NaNO_3$ verwendet und 0,01066—0,64456 g NaCl erhalten wurde, wonach dasselbe beträgt: $NaNO_3 : NaCl = 145{,}407 : 100$ (145,399—145,429). Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,022 während man mit Ag = 107,90 N = 14,010 erhält.

Es ist zu bedauern, daß die von Hibbs angewandte Methode ihm nicht gestattete, mit größeren Substanzmengen zu arbeiten. Die von ihm selbst nach den beiden Methoden erhaltenen Zahlen zeigen übrigens bei seiner Berechnung eine viel größere Übereinstimmung untereinander als dieselbe unsere Berechnung mit den modernen, richtigen Atomgewichten ergab, denn er fand a) N = 14,0118 und b) N = 14,0116!

12. Hardin[27]), 1896, bestimmte das Verhältnis zwischen dem Silbernitrat und dem darin enthaltenen Silber auf elektrolytischem Wege. Aus reinem Silber dargestelltes geschmolzenes Silbernitrat wurde gewogen, mit reinem Cyankalium in Wasser gelöst und elektrolysiert. In den zehn von Hardin ausgeführten Versuchen wurde 0,31202—1,19849 g $AgNO_3$ verwendet und 0,19812—0,76104 g Ag erhalten. Das Verhältnis beträgt im Mittel

$AgNO_3 : Ag = 157{,}484 : 100$ (Min. = 157,466; Max. = 157,498).

Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht N = 14,037, während man mit Ag = 107,90 N = 14,025 und mit Ag = 107,88 N = 14,015 erhält.

Auch diese Untersuchung wurde leider mit einer zu geringen Menge Material ausgeführt.

13. Dean[28]), 1898—1900, bestimmte das Verhältnis zwischen dem Cyansilber und dem Silber. Gewogene Mengen Cyansilber wurden in Salpetersäure (einmal in Schwefelsäure) gelöst und der Silbergehalt durch Titrieren mit Bromkalium bestimmt, doch nahm sich der Verfasser nicht die Mühe, ein reines Bromkalium darzustellen. Es wurden sechs Versuche ausgeführt, wobei die verwendeten Mengen AgCN = 6,2671—14,6672 g betrugen. Die äquivalente Menge Silber betrug 5,049—11,81727 g. Aus den Daten ergibt sich mit Ag = 107,92 und C = 12,001 das Atomgewicht N = 14,029, während man mit Ag = 107,90 N = 14,022 erhält.

14. Scott[29]), 1900—1901. Dieser Verfasser hatte ursprünglich die Absicht, eine von der Bestimmung der Zusammensetzung des Wassers unabhängige Bestimmung des Atomgewichts des Wasserstoffs auszuführen. Er ermittelte von neuem das Verhältnis zwischen dem Silber und einerseits dem Bromammonium, andererseits dem Chlorammonium. Auf die Darstellung des reinen

Silbers wurde viel Mühe verwendet. Die zur Darstellung des Bromammoniums dienende Bromwasserstoffsäure wurde nach einer neuen Methode von Scott[30]) durch Einwirkung von schwefliger Säure auf „reines Brom" dargestellt. Die Darstellungsmethode des letzteren findet sich leider nicht beschrieben.

a) Verhältnis des Silbers zum Bromammonium. Das in den einzelnen Versuchen angewandte Bromammonium wurde nach verschiedenen Methoden dargestellt. Seine Lösung wurde mit der Lösung einer äquivalenten Menge von Silber gefällt und die Grenze der Reaktion mit gewogenen Mengen einer Silber- oder Bromidlösung bestimmt. Auf eine geringe Löslichkeit des Bromsilbers in Wasser wurde keine Rücksicht genommen, doch ist der dadurch bedingte Fehler ganz unbedeutend.

Da die vorliegende Untersuchung von Scott die erste ist, aus der sich ein bedeutend kleineres Atomgewicht des Stickstoffs ergibt als das von Stas gefundene, so geben wir die (auf das Vakuum reduzierten) Gewichte der von Scott angewandten Substanzmengen wieder. Aus denselben haben wir die 100 Teilen Silber entsprechende Menge NH_4Br berechnet.

g NH_4Br	g Ag	$NH_4Br : Ag = x : 100$
(4,89630	5,39380	90,7765)
(2,45925	2,70914	90,7761)
(3,29478	3,62928	90,7833)
4,46957	4,42273	90,7946
4,20661	4,63303	90,7961
4,23664	4,66644	90,7896
4,31464	4,75175	90,8011
6,19233	6,82047	90,7904
8,77664	9,66608	90,7983
10,47233	11,53416	90,7940
4,91997	5,41834	90,8030
5,00442	5,51164	90,7973
5,17914	5,70390	90,8000
4,84099	5,33177	90,7952
(5,10677	5,62515	90,7846)
	Mittelwert	90,7963

Scott schließt die ersten drei Versuche aus, da das Ammoniumbromid nicht im Ammoniak sublimiert war und daher eine Spur freier Säure enthielt. Ich schließe das Resultat des letzten Versuchs aus, da das Silber nicht ganz rein war, obwohl es nach dem Verfahren von Richards behandelt wurde. Aus dem Verhältnis $Ag : NH_4Br = 100 : 90{,}7963$ berechnet man mit $Ag = 107{,}92$ das Atomgewicht $N = 14{,}011$; mit $Ag = 107{,}90$ berechnet man $N = 14{,}008$; mit $Ag = 107{,}88$ wird $N = 14{,}005$.

b) Scott bestimmte in gleicher Weise, wie beim Bromid, das Verhältnis zwischen dem Silber und dem Ammoniumchlorid. Da er die Löslichkeit des Chlorsilbers in Wasser, die viel größer ist, als die des Bromsilbers, ebenfalls nicht berücksichtigte, so wurde dadurch eine größere Unsicherheit des erhaltenen Resultates veranlaßt.

Scott führte zwei Versuche aus, denen ich die 100 Teilen Silber entsprechende Menge Salmiak hinzufüge.

g NH_4Cl	g Ag	$NH_4Cl:Ag = x:100$
4,78257	9,64484	49,5868
5,51744	11,12810	49,5812
	Mittel	49,5840

c) Scott führte ferner noch einen einzigen Versuch aus, in dem er das durch Fällung des Salmiaks mit Silber erhaltene Chlorsilber wog. 4,7850 g NH_4Cl ergaben 12,82048 g AgCl, oder $NH_4Cl:AgCl = 37{,}323:100$.

Weitere Versuche wurden von Scott nicht mehr ausgeführt, da er aus dem Ammoniumbromid das Molekulargewicht $NH_4 = 18{,}040$, aus dem Chlorid dagegen $NH_4 = 18{,}059$ erhielt und offenbar nicht das Selbstvertrauen besaß zu erklären, daß er einen weiteren Fehler in den Arbeiten von Stas entdeckt hat. Erst nach der von Richards und Wells 1905 ausgeführten Ermittelung des genauen Verhältnisses der Atomgewichte von Silber und Chlor wurde es klar, daß die von Scott mit dem Chlorammonium erhaltenen Resultate seine mit dem Bromammonium erhaltenen Resultate bestätigen.

Aus dem Verhältnis $NH_4Cl:Ag = 49{,}584:100$ ergibt sich mit $Ag = 107{,}92$ das Atomgewicht $N = 14{,}0105$; mit $Ag = 107{,}90$ ergibt sich $N = 14{,}007$.

Aus dem Verhältnis $NH_4Cl:AgCl = 37{,}323:100$ ergibt sich mit
$Ag = 107{,}92 : N = 14{,}017$; mit $Ag = 107{,}90$ wird $N = 14{,}014$.

Die beiden aus dem Chlorammonium abgeleiteten Werte für das Atomgewicht des Stickstoffs sind etwas höher, als die aus dem Bromid abgeleiteten Werte, da Scott die Löslichkeit von Chlorsilber in Wasser nicht in Betracht zog.

Dagegen hat Scott durch Bestimmung des Verhältnisses $NH_4Br:Ag$ ein etwas zu niedriges, wenn auch dem wahren Werte nahe liegendes Atomgewicht des Stickstoffs erhalten und zwar $N = 14{,}011$ ($Ag = 107{,}92$) oder $N = 14{,}008$ ($Ag = 107{,}90$). Dies wird nach Richards (siehe 17) dadurch erklärt, daß das von Scott angewandte Brom nicht ganz rein war.

15. Richards und Archibald[31]), 1903. Diese Chemiker führten in der vorliegenden Untersuchung eine Neubestimmung des Atomgewichts des Caesiums aus.

Sie bestimmten, um die Richtigkeit der von ihnen angewandten Bestimmungsmethoden zu prüfen und darzutun, gleichzeitig das Atomgewicht des Kaliums, indem sie von dem Atomgewicht $Ag = 107{,}93$ und dem, wie wir jetzt wissen, unrichtigen Atomgewicht des Chlors, $Cl = 35{,}455$ ausgingen. Aus dem Verhältnis KCl : AgCl und KCl : Ag fanden sie $K = 39{,}139$ (39,136—39,141) und als sie durch Glühen des Nitrats mit Quarz das Verhältnis $2\,KNO_3 : K_2O$ bestimmten, fanden sie, unter Annahme des alten Wertes $N = 14{,}040$ das Atomgewicht $K = 39{,}141$, woraus sie schlossen, daß das Atomgewicht des $N = 14{,}04$ richtig ist. In gleicher Weise fanden sie das Atomgewicht des Caesiums aus dem Verhältnis CsCl : AgCl und CsCl : Ag gleich $Cs = 132{,}878$ (132,869—132,891), während sie $Cs = 132{,}879$ aus dem Verhältnis $2\,CsNO_3 : Cs_2O$ fanden, indem sie das Atomgewicht des Stickstoffs $N = 14{,}04$ für richtig und auch für bestätigt hielten.

Ich benutze die Daten von Richards und Archibald umgekehrt dazu, um den Beweis zu führen, daß das alte Stassche Atomgewicht des Stickstoffs $N = 14{,}04$ unrichtig ist und daß es mit dem Resultat ihrer Versuche nicht übereinstimmt. Gleichzeitig leite ich aus ihren Versuchen einen neuen Wert für N ab.

a) Analyse des Kaliumnitrats. In drei Versuchen wurden 1,81034 bis 3,14564 g betragende Mengen KNO_3 mit Quarz gemengt und geglüht,

wobei der Verlust an N_2O_5 0,96692—1,68005 g betrug. Daraus ergibt sich im Mittel das Verhältnis $K_2O:N_2O_5 = 46,5906:53,4094$ (Prozente). Mit Ag = 107,92 und K = 39,110 berechnet man das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,005; mit Ag = 107,90 und K = 39,103 wird N = 13,992. Beide Werte für N liegen dem neuen Werte N = 14,01 viel näher, als dem alten Werte N = 14,04, ja sie sind sogar zu niedrig.

b) Analyse des Caesiumnitrats. Berechnet man mit den neuen Atomgewichten Ag = 107,90 und Cl = 35,463 aus dem von Richards und Archibald ermittelten Verhältnis Ag : CsCl = 100 : 155,964 das Atomgewicht des Caesiums, so erhält man die Zahl Cs = 132,8205. Diese dient dann zur Berechnung des Atomgewichts des Stickstoffs aus dem Verhältnis

$$N_2O_5 : Cs_2O = 100 : 260,693,$$

welches sich aus vier, wie beim Kaliumnitrat ausgeführten Analysen des Caesiumnitrats als Mittelwert ergab. Auf Grund der Basis Ag = 107,90 berechnet man das Atomgewicht des Stickstoffs zu N = 14,018. Mit Ag = 107,88 wird N = 14,004.

Es muß hier ausdrücklich bemerkt werden, daß es nicht der kleinere Wert des Atomgewichts des Silbers allein ist, welcher die Erniedrigung des Atomgewichts des Stickstoffs von N = 14,04 auf N = 14,01 veranlaßt, denn dieser Einfluß bedeutet nur eine Herabminderung des letzteren um 0,004, da 107,93 : 107,90 = 14,04 : 14,036, sondern gleichzeitig der Einfluß des von Richards und Wells neu bestimmten Verhältnisses zwischen dem Silber und dem Chlor, welches Ag = 107,93 : Cl = 35,473 statt 35,455 beträgt.

16. Ramsay und Aston[32]), 1903. Ramsay teilte bei Gelegenheit der 1903 abgehaltenen Naturforscher-Versammlung mit, daß Miß Aston unter seiner Leitung die Azoimidsalze des Lithiums, Natriums, Kaliums, Strontiums, Bariums und Silbers analysiert hat und für das Atomgewicht des Stickstoffs Zahlen erhielt, die zwischen 13,86 und 13,96 schwankten. Das Mittel der 18 Versuche betrug N = 13,903. Die Einzelheiten dieser Versuche sind nirgends publiziert worden. Richards (siehe 17) nimmt an, daß diese zu niedrigen Resultate durch Hydrolyse und reduzierende Wirkung der schwachen und unbeständigen Säure HN_3 zu erklären sind.

17. Richards[33]), 1904. In dieser rein theoretischen Abhandlung versucht Richards zu beweisen, daß das Atomgewicht des Stickstoffs nicht kleiner sein kann als N = 14,02 und nicht größer als N = 14,04. Er verteidigt das von Stas gefundene Atomgewicht, obwohl er zugibt, daß Stas in seinen klassischen Untersuchungen Fehler begangen hat. Es waren dies vor allem: Vernachlässigung der Löslichkeit des Chlorsilbers, Benützung von Glasgefäßen und die Unsicherheit, wieviel Sauerstoff sein Silber okkludiert enthielt. Scott suchte die abweichenden Resultate von Stas durch Anwesenheit des Platins in seinem Bromammonium zu erklären, was Richards leugnet — jetzt wissen wir, daß die Ursache davon die neue, vierte, Stas unbekannte Fehlerquelle war, die Okklusion des Bromammoniums durch das Bromsilber. Richards zeigt, daß Scotts Brom nicht ganz rein war, und ein scheinbares Atomgewicht von 79,943 statt 79,955 besaß, was zu einem zu niedrigen Atomgewicht des Stickstoffs führen würde. Richards wendet sich ferner, wie wir jetzt wissen, mit Unrecht gegen D. Berthelot und Leduc (siehe weiter unten), die das Atomgewicht des Stickstoffs aus seiner Gasdichte ableiteten. Endlich macht Richards noch Einwendungen gegen die von Thomsen, Hardin, Hibbs und Dean und gegen die von

Ramsay und Aston (siehe weiter oben) erhaltenen Zahlen. Daß die von Richards und Archibald ausgeführten Analysen des Kalium- und des Caesiumnitrats nicht als für N = 14,04, sondern als gegen diese Zahl sprechend gedeutet werden müssen, wurde schon oben in 15 gezeigt.

18. Gray[34], 1906. Die vom Verfasser der zitierten Abhandlung für das Atomgewicht des Stickstoffs erhaltenen Resultate finden sich im zweiten Teile dieses Artikels zusammengestellt. Die vorliegende Abhandlung ist rein theoretisch und hat den Zweck die Frage zu prüfen, warum von Stas das höhere Atomgewicht N = 14,04 erhalten wurde, während man durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden den bedeutend kleineren Wert N = 14,01 erhielt. Der Verfasser dieser interessanten, leider aber hier nur in aller Kürze wiederzugebenden Arbeit, kommt zunächst zu dem Schlusse, daß die Resultate von Stas den neuen Wert 14,01 nicht erreichen, wenn man einige derselben mit dem von Guye vorgeschlagenen neuen niedrigen Wert für das Atomgewicht des Silbers Ag = 107,885 umrechnet, — ein Resultat zu welchem unsere eigenen eingehenden Umrechnungen aller Stasschen Resultate geführt haben. Gray zeigt ferner, daß die Umrechnung mit den von Richards und seinen Mitarbeitern unter Annahme von Ag = 107,93 für die Atomgewichte von Cl, Na, K und Br ermittelten neuen Werten kein besseres Resultat ergibt — es bleibt N = 14,044 und endlich wird das Atomgewicht des Stickstoffs nur unbedeutend, d. i. auf N = 14,034 reduziert, wenn man die vier angeführten Atomgewichte (Cl, Br, K, Na) der neuen Silberbasis Ag = 107,885 entsprechend reduziert und der Rechnung zugrunde legt. Unsere monatelang fortgesetzten Umrechnungen aller von Stas und den übrigen Beobachtern erhaltenen Resultate mit den auf die beiden Silberbasen Ag = 107,92 und 107,899 bezogenen Atomgewichten der übrigen benutzten Elemente haben fast genau dasselbe Resultat ergeben.

Der Verfasser unterwirft ferner einige von Stas erhaltenen Resultate nicht unbedenklichen Korrektionen, bezweifelt die Richtigkeit seiner Silbernitratsynthesen (! siehe 19), aber wir müssen ihm beistimmen, wenn er zu dem Schlusse gelangt, daß die verschiedenen von Stas für das Atomgewicht des Stickstoffs erhaltenen Werte untereinander nicht übereinstimmen und fehlerhaft sind. „Die hohe Zahl N = 14,04 wird nur durch sehr wenig Evidenz gestützt."

19. Richards und Forbes, 1907 (Privatmitteilung). Vor Abschluß des vorliegenden Artikels war Herr Professor Richards so liebenswürdig, mir die weiteren Resultate der mit seinen Mitarbeitern ausgeführten fundamentalen Untersuchungen, die in kurzer Zeit in den Publikationen der „Carnegie Institution" erscheinen werden, mitzuteilen. Darunter befinden sich die Resultate einer Wiederholung der Stasschen Synthese des Silbernitrats aus metallischem Silber (siehe oben 8a und 9d). Auf die hochinteressanten Einzelheiten, betreffend die Bereitung des reinen Materials besonders des Silbers und die meisterhafte Überwindung der experimentellen Schwierigkeiten kann ich hier nicht eingehen und möchte, besonders den jüngeren Chemikern, ein eingehendes Studium der unschätzbaren Originalabhandlung empfehlen. Die Verfasser führten die Synthese in Quarzgefäßen aus und erhielten in sechs Versuchen aus 100 Teilen Silber 157,480 Teile geschmolzenes Silbernitrat, mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 0,0001. Eine bessere Übereinstimmung kann nicht erwartet werden, denn die größte absolute Differenz der Resultate betrug nur 0,0001 g $AgNO_3$. Stas erhielt bekanntlich

1860 mit weniger reinem Silber 157,472 Teile geschmolzenes $AgNO_3$, im Jahre 1865 aber mit reinerem Silber 157,484 Teile $AgNO_3$ aus 100 Ag (siehe 8a und 9d).

Die Prüfung auf Reinheit des erhaltenen Silbernitrats stellt das Höchste dar, was auf dem Gebiete moderner Atomgewichtsbestimmungen erreicht wurde, doch jede abgekürzte Beschreibung des Verfahrens würde dem brillanten Werke der Verfasser Unrecht tun. Es wurde gefunden, daß die aus 100 g Silber erhaltenen 157,480 g Silbernitrat an eingeschlossener Luft 0,000 g, an zurückgehaltenem Wasser 0,0012 g, an Ammoniumnitrat 0,0007 g, an Nitrit und freier Säure 0,000 g enthielten, so daß das Gewicht des reinen aus 100 g Ag erhaltenen $AgNO_3$ 157,478 g betrug. Die Verfasser nehmen die zwischen dem unkorrigierten und dem korrigierten Resultat liegende Zahl 157,479 als definitiv an.

Richards zeigt, daß das neuverteidigte kleinere Atomgewicht des Stickstoffs mit dem obigen Verhältnis unter Annahme des alten Silberwertes Ag = 107,93 unvereinbar ist und daß man, um aus dem gefundenen Verhältnis $Ag:AgNO_3 = 100:157,479$ das neue kleine Atomgewicht des Stickstoffs abzuleiten, einen viel kleineren Wert für das Atomgewicht des Silbers annehmen muß. Dies zeigt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

Wenn Ag = 107,930, so ist N = 14,037,
„ Ag = 107,920, „ „ N = 14,031,
„ Ag = 107,899, „ „ N = 14,019,
„ Ag = 107,890, „ „ N = 14,014,
„ Ag = 107,883, „ „ N = 14,010,
„ Ag = 107,880, „ „ N = 14,008.

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische und gasometrische Methoden.

Erste Unterabteilung: Physikalisch-chemische Methoden (statische Methoden).

Gegen Ende der sechziger Jahre fand man, unter dem Einflusse der epochemachenden Arbeiten von Stas, in den Lehr- und Handbüchern der Chemie vergleichende Zusammenstellungen vor, aus denen hervorging, wie ausgezeichnet die aus den Analysen von Verbindungen abgeleiteten Atomgewichtszahlen mit denjenigen übereinstimmen, welche sich auf Grund des Gesetzes von Avogadro aus den von Regnault ausgeführten Gasdichtebestimmungen ergeben. Multipliziert man z. B. die auf Luft als Einheit bezogene Dichte des Stickstoffs mit dem Gewichte des Normaldoppelvolumens der Luft (scheinbares Molekulargewicht der Luft), so erhält man das Molekulargewicht des Stickstoffs und durch Teilen mit zwei erhält man eine Zahl, die mit dem von Stas gefundenen Atomgewicht des Stickstoffs merkwürdig genau übereinstimmt. Es ist $d = 0,97137 \times 28,91 = 28,081$, woraus N = 14,04 in genauer Übereinstimmung mit dem von Stas auf chemischem Wege gefundenen Atomgewicht.

Die Fortschritte unserer Wissenschaft haben diese schöne Übereinstimmung zerstört. Erstens fand Rayleigh[35]) 1894, daß der atmosphärische Stickstoff um $^1/_{200}$ schwerer ist, als der auf rein chemischem Wege bereitete, eine äußerst feine Beobachtung, welche zur Entdeckung des Argons führte. Zweitens erkannte man durch ein tieferes Studium der Gase, daß das Gesetz von Avogadro für kein Gas streng genommen gültig ist, sondern daß es nur ein

Grenzgesetz ist. Man erhält keine vergleichbaren, den Molekulargewichten entsprechenden Zahlen, wenn man die bei verschiedenen Drucken und Temperaturen gemessenen Volumina auf 0° und 760 mm reduziert, denn in jedem Gase nehmen die Molekeln einen anderen absoluten Raum ein und auch ist ihre gegenseitige Anziehung eine verschiedene, welche Faktoren als b und a in der bekannten Gasgleichung von van der Waals eingeführt wurden. Ferner ist auch jedes unter normalem Druck und Temperatur befindliche Gas ungleich hoch von seinem kritischen Punkte entfernt. Die so erhaltenen „rohen" Molekulargewichte können von den theoretischen Werten bis um 2 Prozent abweichen, z. B. SO_2 bei 0°.

In neuerer Zeit wurden die Gase besonders mit Rücksicht auf die Frage studiert, welche Korrektionen anzubringen sind, um den ungleichen Einfluß des Druckes und der Temperatur auf Gase zu eliminieren und dadurch zu den wahren Molekulargewichten einfacher oder zusammengesetzter Gase zu gelangen, aus denen man weiter die Atomgewichte der betreffenden Elemente ableiten könnte. Als Hauptarbeiter auf diesem Gebiete sind Leduc[36]), D. Berthelot[37]), Rayleigh[38]) und, was den Stickstoff und seine Verbindungen anbelangt, besonders Ph. A. Guye[39–50]) und seine Mitarbeiter Friderich[39]), Jacquerod[51–53]), Bogdan[42])[51]), Davilla[46]), Pintza[45])[52]), Perrot[53]) zu nennen. Der für die Wiedergabe der Resultate dieser interessanten Untersuchungen in diesem Handbuche zu Gebote stehende Raum sowie die uns zur Verfügung stehende Zeit erlauben uns nicht, dieses moderne und wichtige Thema so eingehend zu behandeln als es verdienen würde. Wir müssen uns beschränken, nur die gewonnenen Hauptresultate wiederzugeben und auf die Originalpublikationen, besonders aber auf die übersichtlichen sehr instruktiven Abhandlungen von Guye[54]) zu verweisen, deren Ideengang wir hier kurz wiedergeben.

Die Ermittelung der Korrektionen der sich aus der Gasdichte ergebenden „rohen" Werte der Molekulargewichte kann nach vier verschiedenen Methoden ausgeführt werden, wobei man von der auf die Volumeinheit reduzierten van der Waalsschen Gaszustandsgleichung ausgeht, die das Gesetz von Avogadro genau ausdrückt:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t) \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ (1)$$

Daraus folgt, daß bei normalem Druck und Temperatur die Volumina der verschiedenen Gase, welche eine gleiche Anzahl Molekeln enthalten, sich verhalten wie: $\frac{1}{(1+a)(1-b)}$ zu $\frac{1}{(1+a')(1-b')}$ zu $\frac{1}{(1+a'')(1-b'')}$ usw.

Da diese Konstanten a und b viel kleiner als 1 sind (bei 0° sind sie kleiner als 0,01) so nähern sich die obigen Zahlen der Einheit.

Wenn L das auf normalen Druck und Temperatur sowie auf Meeresniveau und 45° geogr. Breite reduzierte Gewicht eines Liters Gas vorstellt, so ist das Verhältnis des Molekulargewichts M zu diesem L

$$M = \frac{RL}{(1+a)(1-b)} \quad . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ (2)$$

Ist M des $O_2 = 32$, so ist der wahrscheinlichste Wert des $R = 22{,}412$ l (Berthelot). Zur Bestimmung des genauen Molekulargewichts eines Gases, dessen Dichte bei 0° ermittelt wurde, muß der numerische Wert des Produkts $(1 + a)(1 - b)$ ermittelt werden und dazu dienen vorzugsweise vier Methoden.

a) Methode der Reduktion der kritischen Konstanten auf 0° und 1 Atm. Da die Konstanten a und b mit dem Druck und der Temperatur merklich variieren, so kann man sie nicht aus der van der Waalsschen Gleichung ableiten, sondern sie wurden experimentell ermittelt. Bezeichnet a_0 und b_0 die auf normalen Druck und Temperatur bezüglichen Werte, so ist das exakte Molekulargewicht:

$$M = \frac{22{,}412\ L}{(1 + a_0)\ (1 - b_0)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

Je nachdem die kritische Temperatur tiefer oder höher liegt als 0°, wobei aber der Siedepunkt stets unter 0° liegen muß, müssen die Gase in zwei Gruppen geteilt werden.

Für „permanente" Gase wird die Gleichung (3)

$$M = \frac{(22{,}412 + m\ T_{krit})\ L}{(1 + a)\ (1 - b)},$$

wobei

$m = 0{,}0000623$, woraus $(1 + a_0)\ (1 - b_0) = (1 + a)\ (1 - b) - 0{,}00000210\ T_{krit}$.

Für „bei 0° C kondensierbare" Gase ist in der Gleichung (3)

$$a_0 = a\left(\frac{T_{krit}}{T}\right)^{3/2} \text{ und } b_0 = b\left(1 + \frac{T_{krit} - T}{T_{krit}}\right)\left(1 - \beta\frac{p_{krit}}{p}\right), \text{ wo } \beta = 0{,}0032229.$$

Die auf Volumeinheit reduzierten Konstanten a und b werden aus den experimentell bestimmten Elementen T_{krit} und p_{krit} abgeleitet.

b) Methode der Grenzdichten. Wenn A'_0 den mittleren Koeffizienten der Abweichung vom Boyleschen Gesetz zwischen den Drucken $p_1 = 1$ Atm. und $p_0 = 0$ Atm. (unendliche Verdünnung) bedeutet und V, sowie V_0 die entsprechenden Volume, so erhält man aus der van der Waalsschen Gleichung:

$$1 - A'_0 = \frac{1}{(1 + a)\ (1 - b)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (4)$$

Die Gleichung (3) wird dann $M = 22{,}412\ L\ (1 - A'_0)$. . . . . . . (5) und dient zur Berechnung der genauen Molekulargewichte der Gase. Es wird damit gesagt, daß das Gesetz von Avogadro ein Grenzgesetz ist, welches bei unendlich kleinem Druck streng gültig ist.

Was die Ermittelung des Koeffizienten A'_0 anbelangt, so hat Berthelot gezeigt, daß bei permanenten Gasen für denselben der zwischen 1 und 2 Atmosphären ermittelte Wert angenommen werden kann, da er nach Regnault und Amagat zwischen 0 und 6 Atmosphären für jedes Gas konstant ist.

Für leicht kondensierbare Gase gilt dies nicht, da der Koeffizient $A_p^{p'}$ mit abnehmendem Druck variiert. Um die Abweichung der Elastizität des Gases vom Boyleschen Gesetz zu bestimmen, muß man, nach Berthelot, den mittleren Koeffizienten zwischen 0 und 1 Atmosphäre kennen. Er zeigt, daß diese Abweichung aus den von ihm mit α und β bezeichneten Größen a, b der Formel von van der Waals berechnet werden kann. Die Abweichung ist:

$$A'_0 = \frac{\alpha(1-\beta) - \beta}{(1-\alpha)(1-\beta)} \text{ und die Werte zeigen die Relation } \frac{\alpha}{\beta} = \frac{27}{8}\ \frac{273{,}22 + T_{krit.}}{273{,}22}$$

Guye hält diese Korrektion für ungenügend und wendet die Methode der Grenzdichten nur auf permanente Gase an, wobei er auf die Übereinstimmung mit den nach der ersten Methode erhaltenen Resultaten hindeutet. Es ist dann

$$1 - A'_0 = \frac{1}{(1 + a_0)(1 - b_0)} \text{ oder } A'_0 = a_0 - b_0 = a - b - 0{,}00000210\ T_{krit}.$$

So fand das A'_0 für H_2 Chappuis $= -0,00058$; Rayleigh $= -0,00053$; Jacquerod und Scheuer $= -0,00052$, während sich aus $(a_0 - b_0)$ nach der ersten Methode $-0,00052$ ergibt. Bei N_2 und NO ist die Übereinstimmung weniger gut. Für N_2 fand Chappuis das $A'_0 = 0,00043$, Rayleigh $= 0,00056$, während es sich aus den kritischen Konstanten zu 0,00074 ergibt.

Die zweite Methode lieferte besonders in Rayleighs Händen ausgezeichnete Resultate.

c) Methode der korrespondierenden Gasdichten. van der Waals hat in seiner berühmten Theorie der korrespondierenden Zustände bewiesen, daß zwischen zwei unter gleichen Bedingungen der Temperatur T_1 und T_2 und der Drucke p_1 und p_2 ermittelten Gasdichten d_1 und d_2 die Beziehung besteht

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{p_{kr1}}{p_{kr2}} \frac{T_{kr1}}{T_{kr2}} \quad \dots\dots\dots\dots \quad (6)$$

Dieses Verhältnis kann auch wie folgt ausgedrückt werden:

$$\frac{d_1}{d_2} = \frac{M_1}{M_2} \frac{p_1}{p_2} \frac{T_2}{T_1} \text{ oder } \frac{d_1 T_1}{p_1} : \frac{d_2 T_2}{p_2} = \frac{M_1}{M_2} \quad \dots\dots \quad (7)$$

Daraus wird das fundamentale Theorem abgeleitet: „Die Gasdichten, ermittelt unter korrespondierenden Bedingungen der Temperatur und des Druckes, reduziert auf 0° und 1 Atmosphäre Druck nach der Formel der vollkommenen Gase, sind streng proportional den Molekulargewichten dieser Gase." Dieses von Leduc formulierte Theorem wurde erst vor kurzem bewiesen.

Von den interessanten hierhergehörigen Fällen, die von Guye angeführt werden, sei als erster Fall das Paar Argon-Sauerstoff erwähnt, welche nahezu gleiche kritische Konstanten besitzen, so daß das einfache Verhältnis ihrer Gasdichten bei 0° und 1 Atmosphäre dasjenige ihrer Molekulargewichte darstellt. Der zweite Fall ist der, wo die beiden Gase bei Temperaturen verglichen werden, bei welchen sie den Gesetzen von Boyle und Avogadro streng gehorchen. Diese „Avogadrosche Temperatur" ist nach Berthelot gleich $2,45\, T_{krit.}$ Kennt man die Dichten beider Gase bei 0°, und sind ihre „Avogadro-Temperaturen" t und t', ferner α und α' ihre mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und $t°$ und zwischen 0° und $t'°$ bei 1 Atm., und L sowie L' die Gewichte ihrer Normalliter, so ist die Beziehung ihrer Molekulargewichte M und M'

$$M = M' \frac{L}{L'} \frac{1 + (\alpha' - \gamma)t'}{1 + (\alpha - \gamma)t} = M' \frac{L}{L'} [1 + (\alpha' - \gamma)t' - (\alpha - \gamma)t],$$

wobei $\gamma = 0,00366195$ oder 0,003662 nach Berthelot den Koeffizienten der vollkommenen Gase vorstellt. Der dritte Fall ist der, wo sich die beiden Gase, z. B. N_2 und O_2 bei sehr hohen Temperaturen, z. B. über 1000°, befinden. Die Abweichungen von den Gesetzen von Boyle und Avogadro sind unbedeutend, und wenn die Gase nicht dissoziiert sind, so sind ihre Molekulargewichte den Dichten streng proportional. So fanden Jacquerod und Perrot bei 1067° O : N = 16 : 14,008.

d) Methode der Molekularvolume. Das Prinzip der korrespondierenden Gasdichten wurde von Leduc bewiesen. Anstatt die Dichten bei allen Temperaturen zu bestimmen, ging Leduc von dem Volum aus, welches die Mole der Gase bei 0° einnehmen. Dieses Volum Φ muß nach der Theorie der korrespondierenden Zustände eine gewisse Funktion von T/T_{kr} oder p/p_{kr} sein. Leducs Untersuchungen über die Druck- und Aus-

dehnungskoeffizienten erlaubten ihm, die Konstanten der Formeln numerisch zu bestimmen, aus denen sich Φ berechnen läßt, wenn T_{kr} und p_{kr} bekannt sind. Leduc erhielt so Molekular- und Atomgewichte, welche mit den durch Reduktion der kritischen Elemente bei 0^0 oder mit den aus den Grenzdichten abgeleiteten fast vollständig übereinstimmen.

Guye stellt zunächst Betrachtungen über die nach den genannten physikalisch-chemischen Methoden zu erreichende Genauigkeit an und zeigt, daß sie zunächst von der Genauigkeit abhängt, welche bei der Bestimmung der Gasdichten — der Gewichte des Normalliters der Gase in Grammen — zu erreichen sind. So erhielt z. B. für O_2 Leduc 1,4288; Rayleigh 1,42905; Morley 1,4290; Labor. Guye 1,4292; für H_2 Leduc 0,08982; Morley 0,089873; für N_2 Leduc 1,2503; Rayleigh 1,2507; für N_2O, Leduc 1,9780; Rayleigh 1,9777; Labor. Guye 1,9774 usw. Der Unterschied der extremen Werte ist $^1/_{4800}$ für O_2, $^1/_{4200}$ für N_2, $^1/_{3300}$ für N_2O usw. Unter diesen Umständen kann der Mittelwert als auf $^1/_{10000}$ oder mindestens auf $^1/_{5000}$ genau angesehen werden. Die auf verschiedenen Wegen ermittelten, zur Berechnung der genauen Molekularvolume dienenden Korrektionsfaktoren stimmen oft auf $^1/_{10000}$ überein.

Was den Stickstoff anbelangt, so bedeutet die exakte Bestimmung einer Einheit der zweiten Dezimalstelle seines Atomgewichts nur eine Genauigkeit von $^1/_{1400}$; lassen die physikalisch-chemischen Methoden eine Genauigkeit von nur $^1/_{5000}$ zu, so wird man das Atomgewicht des Stickstoffs mit einer Unsicherheit von nur $\pm 0,003$ bestimmen können. Daraus geht nach Guye logisch hervor, daß die modernen physikalisch-chemischen Methoden der Bestimmung der Molekulargewichte der Gase und der Atomgewichte ihrer Bestandteile hinreichend genau sind, um die zweite Dezimalstelle des Atomgewichts des Stickstoffs genau zu bestimmen. Rein chemische Methoden gestatteten dies im Laufe des 19. Jahrhunderts bekanntlich nicht!

Nach verschiedenen von den oben angeführten physikalisch-chemischen Methoden wurden folgende Werte für das Atomgewicht des Stickstoffs erhalten.

Leduc (Molekularvolume, 1897)	14,005
Berthelot (Grenzdichten, 1898)	
Ausgehend vom N_2	14,007
" " N_2O	14,000
Guye und Friderich (Grenzdichten, 1900)	
Ausgehend vom N_2	14,005
Lord Rayleigh (Grenzdichten, 1905)	
Ausgehend vom N_2	14,008
" " N_2O	13,998
Guye (Reduktion der kritischen Elemente, 1905)	
Ausgehend vom N_2	14,007
" " N_2O	14,006
" " NO	14,009
Gray (Grenzdichten, 1905)	
Ausgehend vom NO	14,006

Schließt man die aus den Grenzdichten mit dem N_2O erhaltenen Werte aus, so erhält man als Mittelwert N = 14,007 und die Abweichungen rühren teils davon her, daß verschiedene Forscher von verschiedenen Dichtewerten ausgegangen sind, teils davon, daß nicht immer die Bedingungen vorhanden waren, wo die Korrektion für die aus dem Versuch resultierende Gasdichte

auf das Minimum reduziert wurde. Drückt man durch $(1+\lambda)$ und $(1+\lambda')$ die nach einer der vier oben beschriebenen Methoden ermittelten Korrektionsfaktoren aus, so besteht zwischen den Dichten L und L' und den Molekulargewichten M und M' von zwei Gasen die Beziehung

$$M = M' \frac{L}{L'} \frac{(1+\lambda)}{(1+\lambda')} = M' \frac{L}{L'} (1+\varepsilon).$$

Wenn man, statt die Gase mit dem Sauerstoff als Basis zu vergleichen, dieselben paarweise vergleicht, so daß die kritischen Konstanten T_{kr} und p_{kr} einander nahe liegen, so ist der Faktor $(1+\varepsilon)$ nahe Eins, so daß unter diesen Bedingungen der größte Genauigkeitsgrad zu erhalten ist. Durch diese Methode läßt sich auch die numerische Größe des durch jede physikalisch-chemische Methode ermittelten Faktors $(1+\varepsilon)$ bestimmen und dadurch wird auch der Genauigkeitsgrad ausgedrückt.

Das korrigierte Verhältnis der Dichten des Stickstoffs und Sauerstoffs.

Bei 0° und 1 Atm. ist für diese Gase $16 L'/L = 14{,}002$ als Mittel aus den Bestimmungen von Rayleigh (14,003) und Leduc (14,001). Der durch physikochemische Methoden ermittelte Korrektionsfaktor hat die folgenden Werte und daneben stehen die durch Korrektion des „rohen" Atomgewichts 14,002 erhaltenen Werte:

Methode	Korrektionsfaktor	N =
1. Grenzdichten bei 0°: Berthelot	1,00038	14,008
Rayleigh	1,00038	14,008
2. Reduktion auf 0° der kritischen Elemente: Guye	1,00044	14,008
3. Korrespondierende Dichten N_2 37°/503; O_2 100°/760: Guye	1,00085	14,014
Korrespondierende Avogadro-Temperatur: Guye	1,00061	14,011
Korrespondierendes Molekularvolum bei 0°: Leduc	1,0004	14,008
4. Dichten bei 1067°: Jacquerod und Perrot	1,00043	14,008
Mittelwert	1,00050 × 14,002 =	14,009

Das korrigierte Verhältnis der Dichten der Gase N_2 und CO.

Ist CO = 28,002, so ist im Mittel 28,002 L'/L = 28,007, denn Rayleighs Wert ist 28,008, Leducs 28,006. Wir haben, wie oben:

Methode	Korrektionsfaktor	M	N =
1. Grenzdichten: Berthelot	1,0008	28,009	14,005
Rayleigh	1,00025	28,014	14.007
2. Reduktion auf 0° der kritischen Elemente: Guye	1,00017	28,012	14,006
3. Korrespondierende Dichten: N_2 — 11°/719; CO 0°/760: Guye	1,00014	28,011	14,006
4. Korrespondierende Avogadro-Temperatur: Guye	1,00014	28,011	14,006
Korrespondierende Molekularvolume bei 0°: Leduc	1,0001	28,010	14,005
Mittel	1,00015	28,011	14,006

Das korrigierte Verhältnis der Dichten der Gase N_2O und CO_2.

Ist $CO_2 = 44,002$, so ist $R = 44,002$ L/L′ nach den Versuchen von Leduc = 44,040; Rayleigh = 44,020; Guye und Pintza = 44,017, im Mittel R = 44,025.

Da die Methode der Grenzdichten mit kondensierbaren Gasen kein so genaues Resultat gibt, wie mit permanenten, so wendet Guye nur die folgenden zwei Methoden an:

Methode	Korrektionsfaktor	M	N =
Korrespondierende Dichten N_2O 0°/760; CO_2 — 4,5°/739 . .	1 — 0,00033	44,011	14,006
Reduktion der kritischen Elemente auf 0°	1 — 0,00023	44,015	14,008
		Mittel	14,007

Die Unsicherheit des Atomgewichts des Kohlenstoffs ± 0,002 bedingt eine Unsicherheit ± 0,001 beim Atomgewicht des Stickstoffs.

Das korrigierte Verhältnis der Dichten der Gase NO und O_2.

Guye und Davilla, sowie Gray (siehe weiter unten bei 4a) fanden übereinstimmend die Dichte des Stickoxyds L = 1,3402 g (Gewicht des Normalliters). Ist für O_2 L′ = 1,4290 g, so ist R = 32 L′/L = 30,012. Zwei Methoden ergaben:

Methode	Korrektionsfaktor	M	N =
Grenzdichten: Jacquerod u. Scheuer	1 — 0,00020	30,006	14,006
Reduktion der krit. Elemente auf 0°: Guye	1 — 0,00008	30,010	14,010
		Mittel	14,008

Das korrigierte Verhältnis der Dichten der Gase NH_3 und O_2.

Guye und Pintza fanden mit reinem, von organischen Basen freiem Ammoniak die Dichte L = 0,7708 g. Durch Reduktion der kritischen Elemente auf 0° erhielt Guye $(1 + a_0)(1 - b_0) = 1,01408$ und

$$M = \frac{22,412 \times 0,7708}{1,01408} = 17,035.$$

Zieht man 3H = 3,023 ab, so erhält man das Atomgewicht N = 14,012.

Ich füge noch das Resultat der vor kurzem veröffentlichten Untersuchung von Perman und Davies[55]) hinzu. Diese Autoren fanden für Ammoniak L = 0,77085 g. Aus Rayleighs Bestimmungen der Kompressibilität und eigenen Dichtebestimmungen bei verschiedenen Temperaturen finden die Autoren das Molekulargewicht NH_3 = 17,030 und das Atomgewicht N = 14,007. Als Mittel der Versuche von Guye und von Perman und Davies ergibt sich N = 14,0095, welchen Wert ich an Stelle der Guyeschen Zahl in die folgende Tabelle aufnehme.

Nach physikalisch-chemischen Methoden ermitteltes Atomgewicht des Stickstoffs.

Miteinander verglichene Dichten	Atomgewicht N =
1. System $N_2 : O_2$ (6 Werte)	14,009
2. „ $N_2 : CO$ (6 Werte)	14,006
3. „ $N_2O : O_2$ (1 Wert)	14,006
4. „ $N_2O : CO_2$ (2 Werte)	14,007
5. „ $NO : O_2$ (2 Werte)	14,008
6. „ $NH_3 : O_2$ (2 Werte)	14,010
Mittel:	14,008

Die größte Abweichung der Werte voneinander beträgt 0,004, eine auf gravimetrisch-chemischem Wege bisher unerreichbare Größe.

Zweite Unterabteilung: Gasometrische Methoden. (Dynamische und statische Methoden.)

1. Guye und Bogdan[42]), 1904—1905. In dieser sehr interessanten Abhandlung wird zunächst darauf hingewiesen, daß der Unterschied der für das Atomgewicht des Stickstoffs einerseits durch gravimetrische, andererseits durch physikalische Methoden erhaltenen Werte N = 14,04—14,06 und N = 14,005—14,008 ungefähr $^1/_{300}$ des ganzen Wertes beträgt, während in den für den ersten Wert von verschiedenen Chemikern gegebenen Zahlen die Einheit der zweiten Dezimalstelle eine Genauigkeit von $\frac{1}{1400}$, der dritten $\frac{1}{14000}$ und der mitunter gegebenen vierten Dezimalstelle eine Genauigkeit von $\frac{1}{140000}$ ausdrückt! Und doch wurden nach verschiedenen Methoden von einem Autor Werte berechnet, die allein eine Unsicherheit von $\frac{1}{700}$ ergeben! Die Verfasser führen einen mathematischen Beweis dafür an, daß, da das Atomgewicht des Stickstoffs mit der Sauerstoffbasis O = 16 nur auf sehr indirektem Wege verbunden ist, der mögliche Fehler des Atomgewichts des Stickstoffs zwischen $\pm$ 0,0046 und $\pm$ 0,0726 liegen muß, und deshalb im Mittel ΔN = $\pm$ 0,0385 beträgt und durch Vergleich der durch klassische gravimetrische Methoden ermittelten Verhältnisse und ihrer Fehler wird gezeigt, daß das ΔN in der Tat zwischen $\pm$ 0,01 und $\pm$ 0,04 variiert, so daß keine der klassischen Methoden bis jetzt einen Atomgewichtswert des Stickstoffs mit einer die zweite Dezimalstelle verbürgenden Präzision liefern kann. Man muß daher das Verhältnis des Atomgewichts des Stickstoffs zu demjenigen des Sauerstoffs als Basis direkt zu ermitteln suchen.

Die Verfasser bestimmten das Verhältnis N_2O : O. Das Stickoxydul wurde durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Hydroxylaminsulfat oder -chlorhydrat in wäßriger Lösung dargestellt. Das gut getrocknete Gas wurde in einem sinnreich konstruierten Glasapparat in Holzkohle aufgenommen und durch Überleiten über eine elektrisch erhitzte Eisendrahtspirale reduziert. Die Gewichtsabnahme des ersten Teiles des Apparats gibt das Gewicht des N_2O, die Gewichtszunahme des zweiten, die Eisenspirale enthaltenden Teiles, gibt das Gewicht des Sauerstoffs.

Es wurden 5 Versuche ausgeführt, wobei 0,8652—1,4202 g N_2O verwendet und 0,3145—0,5159 g O gefunden wurden. Das Atomgewicht beträgt im Mittel **N = 14,007** (Min. = 13,992; Max. = 14,023) mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,0055. Aus dieser Analyse ergibt sich ferner, daß 100 Teile N_2O im Mittel 36,352 Teile Sauerstoff enthalten. Die Verfasser deduzieren aus den vorstehenden Versuchen die abgerundete Zahl N = 14,01 als Atomgewicht des Stickstoffs.

2. Jacquerod und Bogdan[51]), 1904—1905, führten eine gasvolumetrische Analyse des Stickoxyduls aus. Das Prinzip der Methode besteht darin, daß man das Volum des Stickoxyduls bei 0° und einem dem normalen nahen Drucke mißt und dann das Gas durch eine elektrisch sehr hoch erhitzte Eisenspirale, welche sich mit dem Sauerstoff verbindet, zersetzt, so daß reiner

Stickstoff zurückbleibt, dessen Volum und Druck man wieder bei 0° mißt. Kennt man die Dichten der beiden Gase N_2O und N_2, so besitzt man alle Daten, um das Atomgewicht des Stickstoffs zu bestimmen, ohne überhaupt irgendwelche Wägungen auszuführen. Lord Rayleigh konnte 1897 nach dieser Methode keine guten Resultate erhalten, da sich höhere Oxyde des Stickstoffs bildeten. Um das nach $2N_2O = N_2 + 2NO$ sich bildende Stickoxyd zu zerstören, mußten die Verfasser die Eisenspirale 6—8mal bis auf 1200° erhitzen.

Ohne auf die Praxis der Versuche einzugehen, sei hier nur bemerkt, daß der Apparat so eingerichtet war, daß die Messungen der beiden Gase bei konstantem Volum ausgeführt wurden. Da die kritische Temperatur und der kritische Druck des Stickstoffs viel kleinere Werte zeigen, als diejenigen des Stickoxyduls, so zeigt ein aus dem N_2O erhaltenes, gleiches Volum N_2 bei 0° eine größere Spannung, als sie das N_2O bei 0° besitzt. Nachdem eine Korrektion für die der Umwandlung von Fe in Fe_3O_4 entsprechende Volumvermehrung angebracht war, zeigte sich eine Vergrößerung der Spannung des N_2 von 5,21 mm. Daraus läßt sich das folgende Verhältnis der Volume berechnen: $\frac{N_2}{N_2O} = 1{,}00686$, d. i. 1 Liter N_2O enthält dieselbe Menge Molekeln wie 1,00686 Liter N_2 (bei 0° und 760 mm) und die Gewichte dieser Volume betragen $N_2O = 1{,}97772$ g und $N = 1{,}25903$. Ihre Differenz $= 0{,}71869$ g ist das Gewicht des im Liter N_2O enthaltenen Sauerstoffs. Daraus folgt das Atomgewicht

$$N = \frac{N_2 \times 8}{O} = \frac{1{,}25903 \times 8}{0{,}71869} = \mathbf{14{,}015}.$$

Nach den Methoden der kritischen Konstanten und der Grenzdichten berechnet, beträgt das mittlere Volumverhältnis $\frac{N_2}{N_2O} = 1{,}00687$, fast genau, wie oben gefunden.

3. Guye[50]), 1905, berechnet durch Kombination der bei der gravimetrischen Analyse von Guye und Bogdan (siehe 1.) und der bei der gasvolumetrischen Analyse von Jacquerod und Bogdan (siehe 2.) für das Stickoxydul erhaltenen Resultate die prozentische Zusammensetzung des Stickoxyduls wie folgt:

$$\begin{aligned} &\text{Gehalt an Stickstoff } N_2 = 63{,}661\,\% \\ &\text{Gehalt an Sauerstoff } O = 36{,}352\,\% \\ &\hphantom{\text{Gehalt an Sauerstoff } O = {}} 100{,}013 \end{aligned}$$

Daraus erhält er für das Atomgewicht des Stickstoffs einen dritten Wert:

$$N = \frac{N_2 \times 16}{O \times 2} = \frac{63{,}661 \times 16}{36{,}352 \times 2} = \mathbf{14{,}010}.$$

4. Gray[56]), 1905. Der Verfasser bestimmte, indem er vom Stickoxyd ausging, das Atomgewicht des Stickstoffs, sowohl mit Hilfe von statischen, als auch von dynamischen Methoden. Das rohe Stickoxyd nach van Deventer wurde durch gegenseitige Einwirkung von Kaliumnitrit, Kaliumferrocyanid und Essigsäure bereitet, durch flüssige Luft kondensiert und durch fraktionierte Destillation und Sublimation von Stickstoff und Stickoxydul befreit.

a) Dichtebestimmung. Durch Wägung eines bei 0° 267,43 cm betragenden Volums Stickoxyd wurde das Gewicht desselben bei 0° und 760 mm in Bonn zu 0,35848 - 0,35859 g, im Mittel von 10, resp. 12 Versuchen zu

0,35851 g gefunden. Ein gleiches Volum Sauerstoff wog 0,38225—0,38230 g, im Mittel von sechs Versuchen 0,38228 g. Ist das Gewicht eines Normalliters Sauerstoff nach Rayleigh 1,42905 g, so ist das Gewicht des Normalliters NO = 1,3402 g und sein „rohes" Molekulargewicht M = 30,010. Sein exaktes Molekulargewicht beträgt, nach der Methode der Grenzdichten berechnet, M = 30,004 und nach der Reduktion der kritischen Konstanten auf 0^0 M = 30,008. Die entsprechenden Werte für das Atomgewicht sind N = 14,004 und N = 14,008 oder im Mittel N = 14,006.

Gray[57]) gibt später, 1906, an, daß er durch neue, noch nicht veröffentlichte Versuche aus dem gleichen Verhältnis der Dichten NO : O_2 das Atomgewicht N = 14,009 fand.

b) Analyse des Stickoxyds. Das Prinzip der nicht näher zu beschreibenden, geistreich ausgeführten Versuche bestand darin, daß das in einem Kolben gewogene Stickoxyd in demselben durch elektrisch erhitztes, feinverteiltes Nickel zu Stickstoff reduziert wurde. Anfangs wurde der Kolben nur evakuiert und die Gewichtszunahme des Nickels ergab das Gewicht des Sauerstoffs. Das Atomgewicht wurde aus dem Verhältnis NO/O berechnet. Später wurde auch der resultierende Stickstoff gewogen, indem dieser in einem, nach Dewar mit Kokosnußkohle beschickten und in flüssige Luft getauchten Kolben absorbiert wurde. Auf diese Weise konnte die vollständige Analyse des Stickoxyds ausgeführt werden.

Der reine, bei der Analyse erhaltene Stickstoff wurde gesammelt und seine Dichte bestimmt. Er war 14,003/16 mal schwerer als ein gleiches Volum Sauerstoff und daraus läßt sich nach der Methode der Grenzdichten das Atomgewicht N = 14,008 berechnen.

Nach Anbringung aller Korrektionen erhielt Gray in zwei Versuchsreihen und 22 Versuchen, wobei 0,31384 – 0,64304 g NO zersetzt wurden, die folgenden Werte für das Atomgewicht des Stickstoffs:

a) Aus dem Verhältnis NO:O, N = 13,996—14,022, im Mittel N = 14,011 (10 Vers.).

b) Aus dem Verhältnis N : O, N = 13,999 – 14,017, im Mittel N = 14,009 (6 Vers.).

c) Aus dem Verhältnis NO:N, N = 14,001—14,015, im Mittel N = 14,009 (6 Vers.).

Gray gibt als Mittelwert N = 14,010.

Aus der nach zwei Methoden korrigierten Dichte des NO erhielt Gray durch 12 Bestimmungen das Atomgewicht N = 14,006. Aus 2 Bestimmungen der Dichte des bei der Analyse des NO erhaltenen Stickstoffs erhielt Gray, nach der Methode der Grenzdichten korrigiert, das Atomgewicht N = 14,008 und aus den eben angeführten 22 gravimetrischen Bestimmungen der Zusammensetzung des Stickoxyds erhielt Gray das Atomgewicht N = 14,010. Gibt man jeder Bestimmung ein gleiches „Gewicht", so erhält Gray als Mittelwert aller seiner Bestimmungen: **N = 14,0085.**

Dieser Wert ist identisch mit dem von Guye und seinen Kollegen auf physikalisch-chemischem und gasvolumetrischem Wege erhaltenen Wert N = 14,0090, denn der Unterschied beträgt nur $^1/_{28000}$.

5. Guye[50]), 1906. Der Verfasser gibt eine übersichtliche Zusammenstellung der für das Atomgewicht des Stickstoffs nach physikalisch-chemischen sowie nach gasometrischen Methoden erhaltenen Werte und deren nähere Begründung. Die auf ersterem Wege erhaltenen Resultate sind in einer

Tafel zusammengestellt, die der von uns oben am Ende der ersten Unterabteilung gegebenen gleich ist. Aus ihnen ergibt sich der Mittelwert N = 14,008.

Die zweite Tafel gibt die Resultate der Analysen der Oxyde N_2O und NO die nach den von uns in der gegenwärtigen zweiten Unterabteilung unter 1., 2., 3. und 4. angeführten Methoden erhalten wurden, wieder. Diese Methoden, die den unschätzbaren Vorteil besitzen, daß sie direkt sind, indem das Atomgewicht des Stickstoffs unmittelbar mit dem Atomgewicht des Sauerstoffs verknüpft ist, ergeben nach Guye den Mittelwert N = 14,010.

Als Mittelwert der beiden, das Atomgewicht des Stickstoffs direkt mit dem Sauerstoff verbindenden physikalisch-chemischen und chemischen Methoden gibt Guye, in Übereinstimmung mit Gray (siehe 4) N = 14,009.

Übersicht.

Erste Abteilung. Gravimetrische Analysen und Synthesen fester Stickstoffverbindungen. (Dynamische Methoden.)

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgewicht N =
Berzelius	1811	Analyse des NH_4Cl		14,22—14,66.
mit Dulong	1820	Gasdichte des Stickstoffs*)		14,16
Gmelin (nach Marignac)	?	$Ag : AgNO_3$		14,08
Turner	1833	$AgNO_3 : AgCl$	Ag = 107,92	14,03
			Ag = 107,90	14,02
			Ag = 107,88	14,01*
Penny	1839	$Ag : AgNO_3$	Ag = 107,92	13,99
			Ag = 107,90	13,98
		$AgNO_3 : AgCl$	Ag = 107,92	14,025
			Ag = 107,90	14,01
		$KCl : KNO_3$	Ag = 107,92	14,05
		$KNO_3 : KCl$	"	14,05
		$KClO_3 : KNO_3$	"	14,02
		$NaClO_3 : NaNO_3$	"	14,05
		$NaCl : NaNO_3$	"	14,03
		$NaNO_3 : NaCl$	"	14,02
Svanberg	1842	$PbN_2O_6 : PbO$	"	13,91
Marignac	1843	$Ag : AgNO_3$	Ag = 107,92	14,005
			Ag = 107,90	13,99
		$KCl : AgNO_3$	Ag = 107,92	14,08
			Ag = 107,90	14,07
		$Ag : NH_4Cl$	Ag = 107,92	13,98
			Ag = 107,90	13,98
Pelouze	1845	$NH_4Cl : Ag$	Ag = 107,92	13,96
			Ag = 107,90	13,96
Stas	1860	$Ag : AgNO_3$ (ungeschmolzen)	Ag = 107,92	14,039
			Ag = 107,90	14,027
		$Ag : AgNO_3$ (geschmolzen)	Ag = 107,92	14,024
			Ag = 107,90	14,012*
			Ag = 107,88	14,00*

*) Diese Methode gehört nicht in diese Abteilung und ich zitiere die erhaltene Zahl nur als das älteste, von Berzelius für das Element Stickstoff erhaltene Atomgewicht.

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgewicht N =
Stas	1860	$Ag:NH_4Cl$	Ag = 107,92	14,022
			Ag = 107,90	14,018
			Ag = 107,88	14,014*
		$AgNO_3:KCl$	Ag = 107,92	14,06
			Ag = 107,90	14,05
		$AgNO_3:NH_4Cl$	Ag = 107,92	14,006
			Ag = 107,90	14,003
Stas	1865	$Ag:NH_4Cl$	Ag = 107,92	14,025
			Ag = 107,90	14,022
		$KCl:KNO_3$	Ag = 107,92	14,05
			Ag = 107,90	14,04
		$NaCl:NaNO_3$	Ag = 107,92	14,05
			Ag = 107,90	14,04
		$Ag:AgNO_3$ (ungeschmolzen)	Ag = 107,92	14,049
			Ag = 107,90	14,037
		$Ag:AgNO_3$ (geschmolzen)	Ag = 107,92	14,037
			Ag = 107,90	14,025
			Ag = 107,88	14,015*
Stas	1876—1881	$Ag:NH_4Cl$	Ag = 107,92	14,027
			Ag = 107,90	14,024
		$Ag:NH_4Br$	Ag = 107,92	14,045
			Ag = 107,90	14,042
Stas selbst leitet aus dem Ammoniumchlorid und -bromid ab mit			Ag = 107,93	14,055
Thomsen	1894	$NH_3:HCl$	Ag = 107,92	14,028
			Ag = 107,90	14,024
Hibbs	1896	$KNO_3:KCl$	Ag = 107,92	14,04
			Ag = 107,90	14,03
		$NaNO_3:NaCl$	Ag = 107,92	14,022
			Ag = 107,90	14,010*
Hardin	1896	$AgNO_3:Ag$	Ag = 107,92	14,037
			Ag = 107,90	14,025
			Ag = 107,88	14,015*
Dean	1898—1900	$AgCN:KBr$	Ag = 107,92	14,03
			Ag = 107,90	14,02
Scott	1900—1901	$NH_4Br:Ag$	Ag = 107,92	14,011*
			Ag = 107,90	14,008*
			Ag = 107,88	14,005*
		$NH_4Cl:Ag$	Ag = 107,92	14,011*
			Ag = 107,90	14,007*
		$NH_4Cl:AgCl$	Ag = 107,92	14,017*
			Ag = 107,90	14,014*
Richards und Archibald	1903	$2KNO_3:K_2O$	Ag = 107,92	14,005*
			Ag = 107,90	13,992
		$2CsNO_3:Cs_2O$	Ag = 107,90	14,018*
			Ag = 107,88	14,004*

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgewicht N =
Ramsay und Aston	1903	Salze des HN_3		13,90
Richards und Forbes	1907	$Ag : AgNO_3$	Ag = 107,92	14,031
			Ag = 107,899	14,019
			Ag = 107,890	14,014
			Ag = 107,883	14,010*
			Ag = 107,880	14,008*

Zweite Abteilung. Physikalisch-chemische und gasometrische Methoden.

1. Unterabteilung. Physikalisch-chemische oder statische Methoden.

Was die nach verschiedenen Methoden erhaltenen einzelnen unkorrigierten und korrigierten Werte anbelangt, so verweisen wir auf den Text: II. Abt. und geben hier summarisch die erhaltenen Resultate.

Name	Jahr	Miteinander verglichene Dichten	Atomgewicht N =
Leduc	1897	$N_2 : O_2$ (7 Werte)	14,009
Berthelot	1898		
Guye und Friedrich	1900		
Lord Rayleigh	1905		
Guye	1905		
Jaquerod und Perrot	1905		
Gray	1905		
Berthelot, Rayleigh Guye, Leduc		$N_2 : CO$ (6 Werte)	14,006
Leduc, Rayleigh Guye u. Pintza, Guye		$N_2O : CO_2$ (2 Werte)	14,007
Guye und Pintza, Rayleigh, Leduc, Guye		$N_2O : O_2$ (1 Wert)	14,006
Jaquerod und Scheuer, Guye, Gray		$NO : O_2$ (2 Werte)	14,008
Guye und Pintza, Perman und Davies		$NH_3 : O_2$ (2 Werte)	14,010
		Mittel nach statischen Methoden	14,008

2. Unterabteilung. Gasometrische Analysen, dynamische Methoden.

a) Analysen des N_2O:

Guye und Bogdan	$N_2O : O$ gravimetrisch (5 Werte)	14,007
Jaquerod u. Bogdan	$N_2O : N_2$ volumetrisch (4 Werte)	14,015
Guye, Jaquerod, Bogdan	Beziehung $N_2 : O$ $\left(\frac{5+4}{2}\text{ Werte}\right)$	14,010

b) Analysen des NO:

Gray 1905	NO : N (10 Werte)	14,011
	N : O (6 Werte)	14,009
	NO : N (6 Werte)	14,009
	Mittel nach dynamischen Methoden	14,010

Als Mittel nach den statischen und dynamischen Methoden ergibt sich das Atomgewicht des Stickstoffs zu **N = 14,009.**

Schlußfolgerungen. Aus den oben angeführten gravimetrischen Ana-

.lysen und Synthesen fester Stickstoffverbindungen ergeben sich, unter Annahme des Atomgewichts des Silbers zu Ag = 107,92, für das Atomgewicht des Stickstoffs 40 einzelne Werte, welche zwischen N = 13,90 (Ramsay und Aston) und N = 14,08 schwanken. Selbst die klassischen, einst für unübertreffbar gehaltenen Versuche von Stas ergaben Zahlen, die zwischen N = 14,006 und N = 14,06 variieren. Ein annehmbarer Mittelwert läßt sich aus den im Laufe des 19. Jahrhunderts erhaltenen Werten nicht ziehen.*)

Erniedrigt man das Atomgewicht des Silbers und entsprechend auch die Atomgewichte der übrigen bei der Berechnung in Betracht kommenden Elemente auf Ag = 107,90 oder sogar auf den Minimalwert Ag = 107,88, so erhält man für das Atomgewicht des Stickstoffs nur einige wenige Werte, die wir mit einem Sternchen bezeichnet haben und die dem wahren Werte sehr nahe kommen. Bei der von Turner 1833 erhaltenen Zahl N = 14,01 ist es wohl nur einem Zufall zuzuschreiben, Marignacs Zahlen fallen zu niedrig aus und bei Stas sowie bei Hardin zeigen sich nur die aus der Synthese oder Analyse des Silbernitrats erhaltenen Zahlen als einigermaßen brauchbar. Die ganze auf die Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs im Laufe des 19. Jahrhunderts verwendete ungeheure Mühe ergab leider mit bedeutenden Fehlern behaftete Resultate und die klassische Zahl von Stas N = 14,044 kann unmöglich aufrecht erhalten werden — sie bedeutete nur einen Schritt zur Wahrheit.

Scott (1901) hat das große Verdienst, gezeigt zu haben, daß das Atomgewicht des Stickstoffs der Zahl N = 14,01 sehr nahe liegt, aber bei Annahme von Ag = 107,90 oder 107,88 werden seine besten Zahlen zu niedrig (N = 14,008—14,007 resp. 14,005). Richards versuchte 1904 den klassischen Wert von Stas zu retten, aber bei der Umrechnung der von ihm und Archibald erhaltenen Resultate mit den neuen Richardsschen Atomgewichten lassen sich aus denselben im Gegenteil der neuen richtigen Zahl N = 14,01 nahe Werte ableiten.

Dem alten, klassischen Werte N = 14,04 steht ein neuer Wert gegenüber der durch Anwendung von physikalisch-chemischen und analytischen Methoden auf das Element Stickstoff enthaltende Gase erhalten wurde. Dieser Wert, der der Zahl N = 14,010 sehr nahe liegt, hat den großen Vorteil, daß er sich direkt auf unsere Sauerstoffbasis O = 16 bezieht, und da er nach Methoden abgeleitet wurde, die verhältnismäßig geringere Fehlerquellen bedingen als die gravimetrischen Methoden, bei denen das Atomgewicht des Stickstoffs mit Hilfe von Atomgewichten berechnet wurde, die durch mehrere, zum Teil fehlerhaft bestimmte Verhältnisse oder Beziehungen — also nur indirekt — mit der Sauerstoffbasis zusammenhängen, so müssen wir dieser neuen Zahl unbedingt den Vorzug geben. Lord Rayleigh hat das Dilemma wie folgt ausgedrückt: „Ist die Stassche Zahl N = 14,05 richtig, so kann das Gesetz von Avogadro nicht richtig sein."

Mit dieser neuen Zahl N = 14,01, die auf Grund des Gesetzes von Avogadro abgeleitet wurde, ist aber die bisherige Stassche klassische Atomgewichtszahl des Silbers Ag = 107,93 völlig unvereinbar. Diese These wurde von Guye in den letzten Jahren mit einer anerkennenswerten Energie und Ausdauer verteidigt und es wurde der Nachweis geführt, daß das Atomgewicht des Silbers ungefähr zwischen Ag = 107,871—107,908 liegen oder

*) Clarke berechnet N = 14,041; Stas N = 14,044; Ostwald N = 14,0410; Van der Plaats N = 14,0421 (A) und 14,0519 (B); Thomsen N = 14,0396.

rund Ag = 107,89 betragen muß.[58]) Aus der exakten, wunderbar genauen Untersuchung von Richards und Forbes (1907) über die Synthese des Silbernitrats geht unzweifelhaft hervor, daß das Atomgewicht des Silbers zwischen Ag = 107,88—107,89 liegen muß — ein sekundäres, bei der Bestimmung des Atomgewichts des Stickstoffs nach modernen Methoden erhaltenes Resultat von primärer Wichtigkeit!

Als Atomgewicht des Stickstoffs nehmen wir die Zahl an:

N = 14,010 (I),

mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der dritten Dezimalstelle, etwa 14,010 ± 0,003. Die Zahl N = 14,01 wird seit 1907 auch von der internationalen Atomgewichtskommission für das Atomgewicht des Stickstoffs angenommen, aber wir nehmen eine zehnmal kleinere Unsicherheit dieser Zahl an. Brauner.

---

1) Siehe: Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte im Bd. II und III.
2) Näheres darüber findet man z. B. in: Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen 1779—1821, Leipzig 1899, S. 120—126, 168—169 und 223; ferner Kopps Geschichte der Chemie III, 216 und Entwickelung der Chemie, S. 460.
3) Berzelius und Dulong, Ann. chim. phys. **15**, 386, 1820.
4) Berzelius, Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. III, 258; Gilb. Ann. **37**, 449, 1811.
5) Berzelius, Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., S. 1183.
6) Marignac, Liebigs Annalen **59**, 289.
7) Turner, Phil. Trans. 1833, 537.
8) Penny, Phil. Trans. 1839, 20.
9) Ostwald, Lehrbuch I, 100.
10) Svanberg, Berzelius' Jahresbericht **22**, 38, 1842; Ostwald I, 101.
11) Marignac, Oeuvres Complètes I, 87—90.
12) Pelouze, Compt. rend. **20**, 1047, 1845.
13) Stas, Oeuvres Complètes I, 342—346, 1860.
14) Stas, Oeuvres Complètes I, 370, 379, 1860.
15) Stas, siehe weiter unten unter 10.
16) Stas, Oeuvres Complètes I, 379—381.
17) Stas, Oeuvres Complètes I, 382.
18) Stas, Oeuvres Complètes I, 478—481.
19) Stas, Oeuvres Complètes I, 683 (Resultate).
20) Stas, Oeuvres Complètes I, 683—688.
21) Stas, Oeuvres Complètes I, 717—725.
22) Stas, Oeuvres Complètes I, 751—782.
23) Stas, Oeuvres Complètes I, 782 und 801—806.
24) Brauner, Chem. News **58**, 307, 1888.
25) Julius Thomsen, Zeitschr. physikal. Chemie **13**, 398.
26) Hibbs, Dissertation, Pittsburg 1896; Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 1044.
27) Hardin, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 990, 1896.
28) Dean, Vorl. Mit. Chem. News **78**, 261, 1898; **80**, 279, 1899; die volle Abhandlung in Journ. Chem. Soc. **77**, 117, 190.
29) Scott, Vorl. Mit. in den Proc. Chem. Soc. **16**, 205, 1900; volle Abhandlung in d. Journ. Chem. Soc. (Trans.) 1901, 147—155.
30) Scott, Journ. Chem. Soc. (Trans.) 1900, 648—651.
31) Richards und Archibald, Proc. Amer. Acad. **38**, 443—470; Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 353, 1903.
32) Ramsay und Aston, Verh. Ges. deutscher Naturforscher und Ärzte f. 1903.
33) Richards, Proc. Amer. Philos. Society **43**, 116—122, 1904.
34) Gray, Journ Chem. Soc. 1906, 1173—1182.
35) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **53**, 146, 1904 und **55**, 340—344, 1904.
36) Leduc, Comptes rendus seit 1887, z. B. **125**, 299, 1887 bis Compt. rend. **125**, 299, 1897; ferner Recherches sur les gaz. Paris 1898.

37) Daniel Berthelot, Compt. rend. **126**, 954, 1030, 1415, 1501, 1898; Journal de Physique 1898; ferner die neueste Abhandlung Compt. rend. Jänner 1907.
38) Lord Rayleigh, Phil. Trans. Roy. Soc. **196**, 205—223, 1901; Zeitschr. physikal. Chem. **37**, 713—734, 1901; Phil. Trans. Roy. Soc. **198**, 417—430, 1902; Proc. Roy. Soc. **73**, 153—154, 1904; Proc. Roy. Soc. **74**, 446, 1905; Phil. Trans. Roy. Soc. A. **204**, 351 bis 372, 1905; Zeitschr. physik. Chemie **52**, 705—732, 1905.
39) Guye und Friderich, Archives Genève [IV] **9**, 505, 1900.
40) Guye, Compt. rend. **138**, 1213, 1904.
41) Guye und Pintza, Compt. rend. **139**, 677, 1904.
42) Guye und Bogdan, Compt. rend. **139**, 1494, 1904; Journ. Chim. phys. III, 537—561, 1905.
43) Guye, Compt. rend. **140**, 1241, 1905.
44) Guye, Compt. rend. **140**, 1386, 1905.
45) Guye und Pintza, Compt. rend. **141**, 51. 1905.
46) Guye und Davila, Compt. rend. **141**, 826, 1905.
47) Guye, Journ. Chim. physique III, 321—354, 1905.
48) Guye, Bull. Soc. Chim. [3] **33—34**, I ff., 1905; s. auch Chem. News, Vol. **92**, S. 261, 275, 285, 1905, Vol. **93**, 4, 13, 23, 35, 1906.
49) Guye, Journ. chim. phys. IV, 184—185, 1906.
50) Guye, Berichte **39**, 1470—1476, 1906.
51) Jaquerod und Bogdan, Compt. rend. **139**, 49, 1904; in extenso im Journ. Chim. phys. III, 562—582, 1905.
52) Jacquerod und Pintza, Compt. rend. **139**, 129, 1904.
53) Jacquerod und Perrot, Compt. rend. **140**, 1542, 1905.
54) Guye, siehe besonders 47, 48, 49, 50.
55) Perman und Davies, Proc. Roy. Soc. **78** A., 28—42, 1906.
56) Gray, Chem. Soc. Journ. Trans. **87**, 1601—1620, 1905.
57) Gray, Chem. Soc. Journ. Trans. **89**, 1174, 1906.
58) Guye und Ter-Gazarian, Compt. rend. **143**, 411, 1906.

Brauner.

Stickstoff.

Unter den chemischen Elementen nimmt der Stickstoff dank seiner Verbreitung, dank der großen Mannigfaltigkeit seiner Verbindungstypen, die sowohl zur anorganischen wie zur organischen Klasse gehören, dank der praktischen Wichtigkeit einer Anzahl seiner Derivate, dank endlich einer Reihe von Erscheinungen, die zur Entwicklung und schärferen Charakterisierung gewisser allgemeiner Begriffe (Komplexbildung, Valenzwechsel, Raumisomerie, Tautomerie) geführt haben, eine besondere Stellung ein und auf dem chemischen Arbeitsfeld stellt er aus diesen Gründen eine namentlich in neuerer Zeit besonders eingehend bearbeitete Parzelle dar.

Vorkommen. Die Verbreitung des Stickstoffs erhellt schon aus der Tatsache, daß er rund $^4/_5$ (dem Volum nach) der Erdatmosphäre ausmacht; auf der Erde selbst kommt er wesentlich in organischer Form als Bestandteil der pflanzlichen und tierischen Organismen vor, geringer ist seine Verbreitung in Form anorganischer Derivate (Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure). Sein Vorkommen außerhalb der Erde ist durch Spektraluntersuchungen (z. B. von Young[1]), Draper[2]), Fievez[3])) und durch Analysen von Meteoriten (z. B. von Boussingault[4])) sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Geschichte. Wenn der Stickstoff auf der einen Seite in elementarer Form als atmosphärisches Gas und in komplizierter organisch gebundener Form als Bestandteil der Pflanzen und Tiere oder als Produkt der künstlichen chemischen Veränderung der pflanzlichen und tierischen Organismen dem Menschen schon frühzeitig entgegengetreten ist, so war auf der andern Seite die Bekanntschaft mit seinen einfachen anorganischen Derivaten lange Zeit eine nur beschränkte: schon frühzeitig hatte man zwar den Salmiak und den Salpeter kennen gelernt, indessen blieb bis zum 19. Jahrhundert die Kenntnis der anorganischen N-Verbindungen im wesentlichen auf Ammoniak und einige seiner Salze und auf die Oxyde (resp. Säuren) des N beschränkt. Die Feststellung der Zusammensetzung dieser anorganischen Derivate des N, sowie auch ihrer Beziehung zum elementaren atmosphärischen N erfolgte zum größten Teil um die Mitte der achtziger Jahre des 18. Jahrhunderts (1785 ermittelte Berthollet die Zusammensetzung des Ammoniaks aus N und H, 1784—86 stellten Cavendish und Lavoisier, der erste auf synthetischem, der letztere auf analytischem Wege die Zusammensetzung des Stickoxyds und der Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff fest, 1799 endlich wurde die Zusammensetzung des Stickoxyduls ermittelt), die elementare Natur des gasförmigen N selbst wurde definitiv im Laufe der folgenden zwei Jahrzehnte festgestellt. Sehr üppig entwickelte sich daraufhin im 19. Jahrhundert vor allem die Chemie des organischen Stickstoffs: die Zusammen-

setzung vieler bereits vorher isolierter N-Verbindungen pflanzlichen und tierischen Urprungs wurde ermittelt, ihre Beziehungen zueinander wurden festgestellt, neue Scharen von N-Derivaten teils aus organischem Material isoliert, teils synthetisch aufgebaut. Ein vielleicht etwas langsameres Tempo im Vergleich hierzu ist in der Entwicklung der Chemie des anorganischen Stickstoffs zu verzeichnen. Wohl verdankt man dem Anfang des 19. Jahrhunderts die Kenntnis verschiedener neuartig zusammengesetzter (halogenhaltiger, schwefelhaltiger phosphorhaltiger) N-Derivate, indessen blieb es erst den Arbeiten der letzten Jahrzehnte des 19. Jahrhunderts vorbehalten, eine ganze Anzahl einfacher anorganischer N-Verbindungen, deren organische Derivate zum Teil bereits vorher bekannt waren (Hydroxylamin, Hydrazin, untersalpetrige Säure, Nitramid, Stickstoffwasserstoffsäure) zu isolieren und erst in den ersten Jahren dieses Jahrhunderts erlangte man einen klaren Einblick in die Bildungs- und Stabilitätsverhältnisse der einfachsten Abkömmlinge des N (NO und NH_3).

Allgemeine chemische Charakteristik. Die Gesamtmenge der Stickstoffverbindungen stellt einen Komplex von außerordentlich verschiedenartigen Verbindungstypen dar. Im periodischen System steht der Stickstoff in der ersten Horizontalreihe an fünfter Stelle und zeigt Ähnlichkeiten sowohl mit dem Phosphor in derselben Vertikalreihe als auch mit den Elementen in den benachbarten Vertikalreihen (Kohlenstoff und Silicium auf der einen, und noch mehr Sauerstoff und Schwefel auf der andern Seite). Wie der Sauerstoff und Schwefel gehört er zu den elektronegativen Elementen, hat also stärkere Verwandtschaft zu Elementen mit elektropositivem Charakter (H und Metallen), als zu solchen mit elektronegativem Charakter (Sauerstoff, Halogene). Es beträgt z. B. die Bildungswärme, die ein annäherndes Maß für die Affinität gibt, für

$N + 3H = NH_3$ (Gas) 12 000 gr-cal
$N + 3Li = NLi_3$ (fest) 49 500 „ „
$2N + 2C = N_2C_2$ (Gas) —71 000 „ „
$N + O = NO$ (Gas) —21 600 „ „
$N + 3Cl = NCl_3$ (flüssig) —38 500 „ „ (annähernd).

Die Verwandtschaft zu Metallen scheint im allgemeinen größer zu sein, wie die Verwandtschaft zu H, womit z. B. im Einklang steht, daß aus NH_3 vielfach durch Einwirkung von Metallen der H unter Bildung von Metallnitriden verdrängt wird. Durch besondere Verwandtschaft zu dem N zeichnen sich einige Schwermetalle (Hg und Ag) aus, die von N in zahlreichen Verbindungen sehr fest gebunden werden — ähnlich etwa wie es beim S der Fall ist. Von den Sulfiden unterscheiden sich aber die Nitride dadurch, daß sie viel weniger ausgeprägten Salzcharakter haben und sich mehr z. B. den Carbiden nähern. Die Verwandtschaft zum H ist beim N geringer als bei den benachbart im periodischen System stehenden Elementen (P. O, S), wie z. B. aus der Verwandlung von $NH_3 + S$ in $N + H_2S$, von $NH_3 + P$ in $N + PH_3$ hervorgeht. Was die Verbindungsfähigkeit des N mit dem O betrifft, so ist der Umstand bemerkenswert, daß alle Oxyde des N im Gegensatz zu den Sauerstoffverbindungen des P und S eine negative Bildungswärme besitzen und daß sie bei gewöhnlicher Temperatur nur dank einer besonderen Trägheit fortexistieren können, anstatt weitgehend in ihre Elemente zu zerfallen. Zu den Halogenen zeigt der N eine ebenso geringe Verwandtschaft wie der O; Cl_3N bildet sich wie Cl_2O unter Wärmeabsorption und ist explosiv (die Verwandtschaft steigt beim Übergang zu P ebenso wie beim Übergang vom

O zum S. Die Hydrolyse der Stickstoffverbindungen findet in der Mehrzahl der Fälle in der Weise statt, daß der H an N, OH an das mit N verbundene Element (Metall, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Chlor usw.) tritt. Eine Ausnahme macht nur zuweilen die N-S- und die N-Halogenbindung, wo unter Umständen (z. B. in NOCl, in $OHNH \cdot SO_3H$) das Umgekehrte beobachtet wird. Mit sich selbst kann sich der Stickstoff, offenbar weil sein elektronegativer Charakter nicht sehr stark ausgeprägt ist, ziemlich leicht verketten, und er stellt nächst dem Kohlenstoff das wohl am meisten verkettungsfähige Element dar. Man kennt Verbindungen, die bis zu acht miteinander verbundene N-Atome enthalten, allerdings nimmt ihre Beständigkeit mit der Anzahl der N-Atome ab.

Elektroaffinität. Die Elektroaffinität des Stickstoffs ist eine geringe. Die Existenz des Ions N''' kann ziemlich sicher angenommen werden, über seine Stärke weiß man aber nichts Genaues. Sie ist sicher sehr gering und ebenso auch die Stärke der H-haltigen Anionen NH_2' und NH''. Durch Zufuhr von Sauerstoff wird die Elektroaffinität erhöht, und zwar steigend mit dem O-Gehalt: NO_2' ist noch schwach, NO_3' dagegen gehört zu den stärksten Anionen. Das etwas komplizierter zusammengesetzte Ion N_2O_2'' (in der untersalpetrigen Säure) mit dem geringsten O-Gehalt ist von allen dreien das schwächste.

Komplexbildung. Eine ganze Anzahl von Stickstoffverbindungen, vor allem Ammoniak und seine verschiedenen organischen Derivate, Hydroxylamin, Hydrazin, ferner sauerstoffhaltige Körper wie Stickoxyd, Stickstoffdioxyd, Nitrosylchlorid sind imstande, sich an andere Verbindungen zu addieren. Sieht man von den noch wenig untersuchten Anlagerungsprodukten ab, welche die letztgenannten drei Körper bilden, so kann man die Anlagerung von NH_3, NH_2OH und NH_2NH_2 an einen Körper K_mA_n dahin definieren, daß es sich im allgemeinen um eine Vereinigung mit dem positiven Teil des Moleküls und um die Erhöhung der Elektroaffinität dieses Teils handelt: Es wird die Tendenz der Verbindung zur elektrolytischen Dissoziation durch Hinzutreten von NH_3 an K_m verstärkt, manchmal überhaupt erst ermöglicht, und es ergibt sich hieraus die Möglichkeit, synthetisch eine Reihe von komplexen N-haltigen Kationen darzustellen, die zum Teil zu den allerstärksten gehören. Unverkennbar ist die große Analogie, die zwischen den komplexen N-haltigen Verbindungen und den entsprechenden O-haltigen (vor allen Dingen den Hydraten) existiert, so daß sich z. B. NH_3 und H_2O oft gegenseitig vertreten können; von den Unterschieden, die zwischen den beiden Klassen bestehen, scheint der wesentlichste der zu sein, daß H_2O im Gegensatz zu NH_3 und anderen Verbindungen des N eine gleichmäßige Tendenz hat, sich an den kationischen und anionischen Teil einer Verbindung zu addieren. Daraus folgt, daß das Gebiet der komplexen N-Verbindungen ein für die experimentelle Bearbeitung einfacheres als z. B. das der Hydrate ist, und diesem Umstand verdanken die N-Verbindungen die Bedeutung, die sie in neuerer Zeit für die Entwicklung des Komplexbegriffes, für die Ermittelung der Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau komplexer Verbindungen erlangt haben.

Valenz. Die Frage, welche Valenz dem Stickstoff in seinen zahlreichen komplexen und nichtkomplexen Verbindungen zukommt, läßt sich heute nicht ganz einfach beantworten: In den meisten Verbindungen ist der Stickstoff unzweifelhaft dreiwertig. Es gibt indessen zahlreiche Verbindungen,

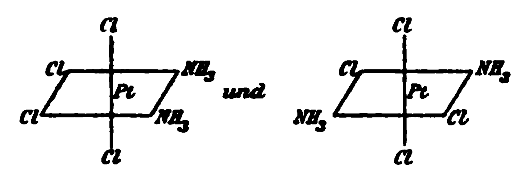
deren Bau unter Annahme der Dreiwertigkeit des N nicht erklärt werden kann, und für welche daher zwei verschiedene Annahmen gemacht worden sind. Erstens die Annahme, daß das N-Atom unter Umständen außer den drei gewöhnlichen Valenzen noch zwei Supplementärvalenzen betätigen kann, wobei sich als Erfahrungstatsache herausgestellt hat, daß im allgemeinen vier von den so betätigten 5 Valenzen Atome und Atomgruppen von möglichst gleichartigem (und zwar elektropositivem), die fünfte ein Atom oder eine Atomgruppe von möglichst entgegengesetztem (und zwar elektronegativem) Charakter zu binden pflegt, und daß fünfwertige Verbindungen, welche dieser Regel nicht genügen, teils unbeständig, teils nicht existenzfähig sind (vgl. z. B. die nähere Schilderung dieser Verhältnisse bei J. v. Braun, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. 1, 49, [1904]).

Diese Annahme der Fünfwertigkeit erlaubt eine bequeme Übersicht des Verhaltens einer Hauptklasse von N-Verbindungen, die durch Annahme der Dreiwertigkeit nicht erklärt werden können, nämlich der Ammonium- und der analogen Hydroxylamin- und Hydraziniumverbindungen, sie läßt dagegen unberücksichtigt die wohl noch umfangreichere Klasse der Additionsprodukte stickstoffhaltiger Körper. Es ist daher in neuerer Zeit versucht worden, von einer Fünfwertigkeit des N abzusehen und das Zustandekommen derjenigen Verbindungen, die durch die Dreiwertigkeit des N-Atoms nicht erklärt werden können, durch die Annahme zu erklären, daß dem mit drei Resten beladenen N-Atom unter Umständen die Fähigkeit innewohnt, noch eine vierte (Neben-)Valenz zu betätigen und so zum Aufbau komplizierterer Moleküle zu dienen. Diese von Werner herrührende Annahme, welche vor der Fünfwertigkeitshypothese den Vorzug einer gleichmäßigen Berücksichtigung aller der N-Verbindungen besitzt, die nicht durch den dreiwertigen Zustand erklärt werden können, und welche noch besonders im Kapitel über Ammoniak Erwähnung finden wird, hat auch noch den Vorzug, daß sie klares Licht auf Tatsachen aus einem andern Erscheinungsgebiet wirft, welche in der Geschichte der N-Verbindungen eine nicht unbedeutende Rolle gespielt haben, auf die Erscheinungen der räumlichen Isomerie.

Raumisomerie. Die räumlichen Isomerieerscheinungen bei N-Derivaten sind zweierlei Art: solche, bei denen sich eine chemische und physikalische Verschiedenheit der Isomeren wahrnehmen läßt, und solche, bei denen sich die Isomeren, genau wie die Antipoden optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen, bloß durch das Verhalten gegen polarisiertes Licht voneinander unterscheiden. Das letztere findet statt bei Ammoniumderivaten von der allgemeinen Formel $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot N \cdot X$ (wo die 4 R 4 voneinander verschiedene Reste positiven Charakters und X einen Säurerest bedeutet) und ihr Auftreten kann, wie bei C-Verbindungen durch eine tetraedrische Anordnung der vier Reste R um das N-Atom plausibel gemacht werden:

$$\left(\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}>N<\begin{matrix}R_3\\R_4\end{matrix}\right)X.$$

Raumisomere mit deutlicher Verschiedenheit im physikalischen oder chemischen Verhalten treten uns im Gebiete der N-Verbindungen erstens bei Körpern entgegen, die durch Addition von Ammoniak und seiner Derivate an Metallverbindungen entstehen (z. B. $(NH_3)_2Pt \cdot Cl_4$) und die man nach Werner durch die Raumformeln



ausdrückt, und zweitens bei Verbindungen, die den Komplex $\frac{a}{b}{>}C{=}N{-}d$ und a—N═N—d enthalten (z. B. bei Oximen und Diazoverbindungen). Man pflegt hier die Annahme zu machen, daß die sonst gleichmäßig um das N-Atom in einer Ebene verteilten Valenzen durch eine besondere Anziehung resp. Abstoßung, welche a und d oder b und d aufeinander ausüben, aus ihrer Lage abgelenkt werden. Isomerien bei Verbindungen (abc)N ohne Doppelbindung sind bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen.

Im allgemeinen sind die Raumisomeren, verglichen z. B. mit den Isomeren bei C-Verbindungen, verhältnismäßig labiler Natur. Zwar erinnern die durch Addition von NH_3 usw. an Metallverbindungen entstehenden Raumisomeren in bezug auf ihre Stabilität einigermaßen an die isomeren Kohlenstoffäthylenverbindungen; dagegen dokumentiert sich bei den optischen Isomeren $R_4N \cdot X$ deren Labilität besonders durch die sehr leicht erfolgende Autorazemisierung und bei der wichtigsten Klasse der raumisomeren N-Verbindungen mit doppelter N═C-Bindung, den Oximen $\frac{R}{R_1}{>}C{=}NOH$, sind sehr leicht, ja oft spontan verlaufende Umlagerungen gut bekannt.

Tautomerie. Auch darin tritt der labile Charakter vieler N-haltiger Gruppierungen zutage, daß oft Fälle beobachtet werden, die man mit dem Namen Tautomerie bezeichnet, d. h. Fälle, bei denen die Strukturisomerie einen so labilen Charakter annimmt, daß von zwei isomeren Formen die eine nur unter ganz besonderen, eng begrenzten Bedingungen, oft nur vorübergehend existenzfähig ist. Es sind namentlich die folgenden sechs Gruppierungen, bei denen eine derartige labile Isomerie wahrgenommen resp. näher untersucht worden ist:

1) $>CH-NO$ 2) $>CH \cdot NO_2$ 3) $-NH \cdot NO$ 4) $NH \cdot NO_2$

5) $-NH \cdot C{=}O$ (mit C—) und $-NH \cdot S{=}O$ (mit N)

6) $R_2 \cdot N \cdot X$ und $RN \cdot X$

Die labile Isomerie der fünf ersten Gruppierungen (vgl. die Nitroso-, Nitroverbindungen, die Nitrosamine, Nitramine und die Säurederivate des Ammoniaks und Hydroxylamins) besteht in dem leichten Übergang in die Gruppierungen

1) $>C{=}NOH$ 2) $>C{=}NO_2H$ 3) $-N{=}NOH$ 4) $-N{=}NO_2H$

5) $-N{=}COH$ und $-N{=}S-OH$

d. h. darin, daß sich ein H-Atom leicht an das negativere Element im Molekül begibt. Sie tritt dann, und zwar je nach dem Charakter des Körpers in geringerem oder höherem Grade ein, wenn die Verbindungen unter Bedin-

gungen gebracht werden, elektrolytische die eine Dissoziation erleichtern, resp. veranlassen, vor allem also beim Lösen in Wasser, während die Umlagerung in umgekehrter Richtung bei einem Verschwinden dieser Bedingungen beobachtet werden kann. Den undissoziierten Verbindungen entsprechen dann nicht die Anionen

$$\left(>CNO_2\right)' \qquad \left(-N-NO\right)$$

usw., sondern

$$>C{=}NO'- \qquad >C{=}NO_2' \qquad -N{=}NO'- \qquad -N{=}NO_2'$$
$$-N{=}CO' \qquad -N{=}S'O'$$

(sog. **Ionisationsisomerie**). Oft tritt diese Umlagerung (die mit der Elektroaffinität des Kations eng zusammenhängt), also auch die Dissoziation, nicht einmal beim Auflösen in Wasser, dem stärksten aller dissoziierenden Mittel, in nachweisbarer Weise ein, kann aber erzwungen werden, wenn der Wasserstoff durch ein stärker elektroaffines Element, z. B. Alkalimetall, ersetzt wird: man hat dann das eigentümliche Phänomen, — und gerade im Gebiete der Stickstoffverbindungen ist es aufgefunden und eingehend untersucht worden, — daß eine für sich kaum saure Verbindung erstens mit Basen Salze bildet, die sich so verhalten, als läge ihnen eine nicht schwache Säure zugrunde (die Salze weisen keine Hydrolyse auf), und zweitens, daß dieser Prozeß der Salzbildung in langsamerer Weise erfolgt als es sonst der Neutralisation entspricht. Der undissoziierten Wasserstoffverbindung entspricht dann ein konstitutiv verschiedenes Salz (sogen. **Pseudosäuren**). Auch diese Erscheinung tritt wie viele andere in verschiedener Stärke auf und zwischen solchen H-Verbindungen, welche in freiem Zustande stets in der den Salzen entsprechenden Form auftreten, und solchen, die dies unter keinen Umständen tun (also den typischen Pseudosäuren), sind Übergänge vorhanden. Über das charakteristische Verhalten dieser Klasse von Verbindungen in bezug auf die Leitfähigkeit (Änderung derselben mit der Temperatur oder bei Übergang von Wasser zu einem anderen Lösungsmittel), in bezug auf die Verschiedenheit der Farbe der isomeren Formen, Existenz abnormer Hydrate usw., vergleiche namentlich die zahlreichen Abhandlungen von **Hantzsch** und seinen Mitarbeitern[5]), denen man die Durcharbeitung dieses Gebietes verdankt.

Etwas ganz Entsprechendes, wie bei den Pseudosäuren, beobachtet man bei Verbindungen vom Typus 6; Ammoniumbasen

$$R_2\cdot N{-}OH \ (\text{mit } {=}C{-}) \quad \text{und} \quad R\cdot C\cdot OH \ (\text{mit } {\equiv}N)$$

die nur in wäßriger Lösung und da in dissoziierter Form

$$\left(R_2\cdot N{=}C{-}\right)OH', \quad \left(RN{\equiv}N\right)OH'$$

vorübergehend existenzfähig sind, gehen in Körper

$$R_2\cdot N{-}C.OH \quad \text{und} \quad R\cdot N{=}N.OH$$

über, die nicht mehr dem Ammoniumtypus entsprechen und aus welchen durch Ersatz von OH gegen den Rest einer starken Säure, z. B. Cl, wieder der Ammoniumtypus hergestellt wird: es macht sich also bei Gegenwart

eines schwach elektroaffinen Anions die Tendenz zur Umlagerung in die nicht dissoziationsfähige Form geltend. Die Pseudobasen, deren Kenntnis man übrigens auch Hantzsch und seinen Mitarbeitern verdankt, sind praktisch von großer Bedeutung, weil sich unter ihnen Repräsentanten wichtiger Farbstoffklassen befinden: die Färbung oder Farbenvertiefung tritt meist bei der Form auf, die dem Ammoniumtypus mit mehrfacher Bindung an N entspricht.

Farbe. Was die Färbung der einfachen anorganischen Derivate des N betrifft, so sind sie mit wenigen Ausnahmen im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand farblos. Gefärbt sind nur einige wenige unter ihnen [z. B. NO_2, $(KSO_3)_2NO$], welche sich zugleich auch dadurch auszeichnen, daß sie in bezug auf eins der sie zusammensetzenden Elemente, wahrscheinlich in bezug auf den O, ungesättigt sind.

Lichtbrechung. Sehr eingehend (vgl. namentlich die Arbeiten von Brühl[6]) ist eine andere optische Eigenschaft des N, nämlich sein Lichtbrechungsvermögen, untersucht worden. Leitet man in bekannter Weise aus den Beobachtungen über die Brechung des freien N und seiner Verbindungen die Atomrefraktion des N ab, so erhält man keinen konstanten Wert, derselbe schwankt vielmehr je nach der Bindungsart des N: vom Wert 2,21 (denjenigen für N im freien Zustande) steigt sie über eine Reihe dazwischen liegender Werte bis zum Wert 5 herauf.

Systematik. Der Systematik der N-Verbindungen ist im folgenden das der Chemie der Kohlenstoffverbindungen entnommene Prinzip der Homologie zugrunde gelegt worden. Die sämtlichen N-Derivate sind nach Anzahl der miteinander verbundenen N-Atome in Verbindungen ohne N-Verkettung, Verbindungen mit 2, mit 3 usw. verketteten N-Atomen eingeteilt. Innerhalb einer jeden Gruppe ist die Anordnung eine derartige, daß mit der wasserstoffreichsten (z. B. NH_3, NH_2NH_2) begonnen und zu den sauerstoffreichsten hinaufgestiegen wird; die metall-, halogen-, kohlenstoff- und schwefelhaltigen N-Derivate sind in Anschluß an die wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt, mit denen sie am durchsichtigsten durch genetische oder andere Beziehungen geknüpft sind. Das Schlußkapitel bildet eine Schilderung des Kreislaufs des N in der Natur, und des vielleicht wichtigsten modernen technischen Problems, welches seit kurzem als gelöst betrachtet werden kann: des Problems der Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs.

1. Elementarer Stickstoff.

Vorkommen. Das Hauptvorkommen des ungebundenen Stickstoffs in der Natur ist die Atmosphäre, von der er nach Leduc[7]) dem Volum nach 78,06 Proz., dem Gewicht nach 75,5 Proz. ausmacht, und in der er gemeinsam mit Sauerstoff, kleinen Mengen Kohlensäure, Wasserdampf, Wasserstoff, Argon und den anderen selteneren Gasen enthalten ist. Gegenüber den in der Luft enthaltenen Mengen sind die in und auf der Erde vorhandenen Quantitäten verschwindend gering. Stickstoff findet sich in einigen Quellen, zumeist in Begleitung von Argon und Helium (vgl. darüber z. B. die Beobachtungen von Ragsby[8]), Bamberger und Langsiedel[9]), Bunsen[10]), Smith[11]), Parmentier und Hurion[12]), Nasini und Anderlini[13]) u. a.); er ist ferner in einigen Gesteinen eingeschlossen, worüber z. B. Beobachtungen von Hartley[14]), Becchi[15]) und Tilden[16]) vorliegen. Mit dem auf der Erde sonst in gebundener Form enthaltenen befindet sich der freie atmosphä-

rische N in einem Gleichgewicht, welches als kinetisches bezeichnet werden kann: es werden, wie im Schlußkapitel noch genauer auseinandergesetzt werden soll, dauernd kleine Mengen des freien Stickstoffs in der Luft an andere Elemente (vor allem an O) gebunden und es wird zu gleicher Zeit aus bereits vorhandenen Verbindungen N in Freiheit gesetzt und dem atmosphärischen Reservoir zugeführt.

Bildung und Darstellung. Elementarer N kann aus einer ganzen Reihe von N-Verbindungen entstehen: teils durch direkten Zerfall in ihre elementaren Bestandteile (wie dies z. B. bei NH_3, NO, N_2O der Fall ist), teils durch intramolekulare Spaltungen komplizierterer Art (z. B. bei Diazoverbindungen), teils endlich durch chemische Eingriffe (z. B. Oxydation der H-Verbindungen des N, wie NH_3 und NH_2NH_2, und Reduktion O-haltiger, wie HNO_3). Wichtig für den Haushalt in der Natur (vgl. das Schlußkapitel) ist der Übergang von Salzen der Salpetersäure in elementaren Stickstoff durch die Tätigkeit von Mikroorganismen.

Für die Darstellung des Stickstoffs stehen zwei prinzipiell verschiedene Wege offen; einerseits kann man in dem Gemisch der atmosphärischen Gase den N von den ihm mechanisch beigemengten Begleitern befreien und andererseits kann man aus einer Anzahl von Verbindungen des N durch chemische Eingriffe das Element herausarbeiten. Während auf dem letzten Wege absolut reiner N gewonnen werden kann, erhält man ihn auf dem ersteren nur im Zustande angenäherter Reinheit: CO_2 und O lassen sich zwar durch chemische Mittel entfernen, die Entfernung des Argons und der anderen inerten Gase gelingt aber nicht mit chemischen Mitteln, und der so gewonnene Stickstoff enthält daher im besten Fall nur 99 Proz. N. Man kann einen Stickstoff von diesem Reinheitsgrad im allgemeinen durch Behandlung der Luft (die durch KOH von CO_2, durch $CaCl_2$ von H_2O befreit worden ist) mit mehr oder weniger oxydablen Substanzen gewinnen: durch Verbrennen von Phosphor, welches indes noch vor Verbrauch des gesamten Sauerstoffs aufhört oder besser durch Überleiten über Kupferdrehspäne (nach Dumas und Boussingault[17]), welche nach Jolly[18]) vorher zweckmäßig durch Ausglühen im Wasserstoffstrom und Vertreiben des okkludierten H im Vakuum präpariert werden; noch besser verdünnt man nach Lupton[19]) die Luft vor dem Überleiten mit Ammoniak, damit das gebildete CuO durch den H des NH_3 reduziert wird, oder leitet nach Hulett[20]) ein Gemenge von Luft und Wasserstoff über blankes Kupfer, dem eine Schicht Kupferoxyd folgt. Auch das Überleiten von Luft über reduziertes Eisen nach Brunner[21]), von Luft und Wasserstoff über Platinschwamm nach Dumoulin[22]), Schütteln von Luft mit alkalischem Pyrogallol nach Liebig[23]), mit Cu und NH_3 nach Berthelot[24]), mit Manganoxydul oder Eisenoxydulhydat nach Flight[25]) kann unter Umständen zur Wegnahme des Sauerstoffs aus der Luft benutzt werden. Im großen gewinnt man neuerdings den Stickstoff durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft. Über die theoretischen Grundlagen hierzu, über das Verhalten eines Gemenges von flüssigem Sauerstoff und Stickstoff beim Destillieren vergleiche den Abschnitt „atmosphärische Luft" in diesem Handbuch und auch die Arbeiten von Baly[26]), Inglis und Coates.[27])

Zur Darstellung von Stickstoff auf chemischem Wege eignen sich besonders Ammoniak und dessen Salze mit salpetriger und mit Salpetersäure.

Leitet man Chlor in wäßriges Ammoniak, so erfolgt nach der Gleichung

$$2NH_3 + 3Cl_2 = 6HCl + N_2$$

eine Oxydation des NH_3, die aber insofern für die N-Darstellung wenig geeignet ist, als sie erstens nach Anderson[28]) ein sauerstoffhaltiges Gas liefert, und zweitens zur Bildung des explosiven Chlorstickstoffes Veranlassung geben kann (der bei Anwendung von Ammoniaksalzen als Hauptprodukt entsteht).

Bequemer gestaltet sich die N-Darstellung aus Ammoniumnitrit und -nitrat. Das erstere Salz zerfällt nach der Gleichung

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$$

und die Zersetzung erfolgt auch, wenn wäßrige Lösungen von anderen Nitriten mit Ammonsalzen erhitzt werden.*) So entstandener Stickstoff enthält immer Stickstoffoxyde und zu ihrer Zerstörung (Umwandlung in Salpetersäure) setzt man nach älteren Vorschriften Kaliumbichromat, nach v. Knorre[29]) neutrales K_2CrO_4 zu und wäscht das entwickelte Gas noch mit Kaliumbichromat-Schwefelsäure oder leitet es noch über Kupfer. Nach Mai[30]) liefert Ammoniumnitrat, welches, für sich erhitzt, wesentlich N_2O liefert, statt dessen Stickstoff, wenn man Glyzerin zusetzt.

Stickoxyd, welches nach einer alten Beobachtung von Pelouze[31]) durch Überführung in Nitrosulfonsäure und Umsetzung derselben mit Ammoniumsulfat

$$2SO_2\begin{matrix}\diagup NO_2\\ \diagdown OH\end{matrix} + SO_2\begin{matrix}\diagup ONH_4\\ \diagdown ONH_4\end{matrix} = 3SO_4H_2 + 2H_2O + 2N_2$$

zur N-Darstellung verwendet werden kann, ist kürzlich von Baxter und Hickey[32]) in ganz anderer Weise zur Darstellung von sehr reinem Stickstoff verwendet worden: beim Erhitzen mit Ammoniak findet die Reaktion statt

$$6NO + 4NH_3 = 5N_2 + 6H_2O$$

und bei Anwendung reiner Materialien und einer dem NO-Strom proportionalen Menge NH_3 ist der entstehende Stickstoff ganz rein. Auch N_2O läßt sich zu gleichem Zweck verwenden, nur muß, da die direkte Reaktion mit NH_3 zu heftig erfolgt, N_2O vor dem Vermischen mit NH_3 durch Erhitzen in N und O zerlegt werden.

Es sind noch verschiedene andere chemische Methoden zur Darstellung von Stickstoff bekannt, die aber kein ganz reines Produkt liefern. Insbesondere gilt dies nach Rayleigh[33]) für die bekannte Einwirkung von Hypochloriten und Hypobromiten auf Säureamide und auf Harnstoff.

Geschichtliches. Daß der Stickstoff, wie man ihn aus der atmosphärischen Luft durch Fortnahme von Sauerstoff und von anderen Beimengungen, oder aus Stickstoffverbindungen durch chemische Operationen erhält, ein elementarer Körper ist, wurde zwar bereits in den achtziger Jahren des 18. Jahrhunderts von Lavoisier angenommen, doch wurde diese Ansicht noch längere Zeit hindurch angefochten: zuerst wegen der angeblichen Verwandlung des Wassers in „Stickgas" und dann, nachdem das Fehlerhafte der Versuche zur angeblichen Bildung des N nachgewiesen worden war, wegen der verschiedenen Reaktionen des Ammoniaks, welche es als Analogon der Alkalien erscheinen ließen, so daß man geneigt war, in ihm einen Gehalt an Sauerstoff vorauszusetzen. Erst gegen 1820 wurde die Ansicht von der elementaren Natur des Stickstoffs allgemein angenommen.

---

*) Näheres über diese Zersetzung siehe beim Ammoniumnitrit.

Physikalische Eigenschaften. Der Stickstoff stellt ein farb- und geschmackloses Gas dar, für dessen Dichte von früheren Forschern etwas voneinander abweichende Zahlen (0,968 Dumas und Berzelius, 0,972 Dumas und Boussingault, 0,9729 Thomson, 0,9713 Regnault) in neuerer Zeit von Leduc[34]) der Wert 0,97203 (bezogen auf Luft) gefunden wurde. Im Jahre 1893 stellte Rayleigh[35]) fest, daß der aus der Luft im reinen Zustande gewonnene, d. h. sorfältig vom Sauerstoff befreite Stickstoff eine etwas andere Dichte als der aus Ammoniak bereitete besitzt, — eine Beobachtung, die den ersten Anstoß zur Auffindung des Argons gab — und durch wiederholte spätere Untersuchungen wurde diese Beobachtung vollauf bestätigt. Während sich der Leducsche Wert für argonhaltigen Luftstickstoff als richtig erwies (Rayleigh[36]) selbst fand die Zahl 0,97209; bezüglich des die Dichte des atmosphärischen N beeinflussenden Gehalts der Luft an H vgl. die Kontroverse zwischen Gautier[37]), Rayleigh[38]) und Leduc[39])), wurden für die Dichte des reinen N von Rayleigh[36]) und Leduc[40]) die übereinstimmenden Werte 0,96737 und 0,96717 gefunden, woraus sich das Gewicht eines Liters reinen Stickstoffs zu 1,25092 (Rayleigh) bezw. 1.25070 (Leduc) berechnet. (Eine Zusammenstellung der verschiedenen Dichtewerte für N findet sich bei Ramsay, Chem. News **79**, 13 [1899].)

Der Ausdehnungskoeffizient, welcher von Jolly[41]) zu 0,0036677 bestimmt wurde, ändert sich, wie V. Meyer[42]) zeigte, auch bei hohen Temperaturen nicht. Neuerdings wurde er von Jacquerod und Perrot[43]) bei Temperaturen von 0° bis 1067° zu 0,003643 bestimmt. Bei der letzteren Temperatur (760 mm) wiegt ein Liter Stickstoff 0,25451 gr.

Die Zusammendrückbarkeit ist zuerst bei hohen Drucken, und zwar von Regnault, Natterer, dann von Cailletet[44]) und Amagat[45]) gemessen worden. Amagat fand, daß den Drucken p (in Atm.) die Volume v entsprechen, wenn das Volum bei 1 Atm. und 0° (wie in den ersten drei Reihen) und bei 1 Atm. und 16° (wie in der letzten Reihe) = 1 000 000 gesetzt wird.

p	v bei 0°	v bei 99,5°	v bei 199,6°	p	v bei 16°
100	9910	—	—	1000	2134
200	5195	7445	9532	1500	1794
300	3780	5301	6712	2000	1643
400	3142	4265	5331	2500	1542
500	2780	3655	4515	3000	1466
600	2543	3258	3973		
700	2374	2980	3589		
800	2240	2775	3300		
900	2149	2610	3085		
1000	2068	—	—		

Bei Drucken über 1000 Atm. ist die Zusammendrückbarkeit also nicht größer wie bei Flüssigkeiten; sie wächst wie bei diesen mit der Temperatur. Bei kleinen Drucken ist die Zusammendrückbarkeit des N von Rayleigh[46]) und von Chappuis[47]) gemessen worden. Wie bei allen Gasen stimmt bei N das Boylesche Gesetz bei Drucken unterhalb von 1 mm sehr genau. Bei größeren Drucken ist das Verhältnis $\frac{p \cdot V}{P \cdot v} = B$ etwas von 1 verschieden, und zwar wurde bei $p = \frac{1}{2}$ Atm., $P = 1$ Atm., $B = 1,00017$ und $= 1,00015$ gefunden; mit der Temperatur ändert sich B nur wenig. Chappuis fand für

den Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 100° unter dem Druck von 1000 mm Hg $\alpha = 0,00367313$ und unter dem Druck 1386,8 mm Hg $\alpha = 0,00367750$ — eine Arbeit, die deshalb von großer Bedeutung ist, weil sie durch gleichzeitige Messung der thermischen Ausdehnung und der Druckkompressionen die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten für ein ideales Gas (der sich zu 0,00366183 ergab) ermöglichte. Für sehr niedrige Temperaturen (81° bis 85° absol.) wurde pv bei Drucken zwischen 160 und 1320 mm Hg von Bestelmeyer und Valentiner[48]) bestimmt und es wurde die Beziehung gefunden

$$pv = 0,27774 \cdot T - (0,03202 - 0,000253\,T)\,p$$

(v = spez. Volumen des N_2 bezogen auf das bei 0° und 760 mm). Die Isotherme bei 81° (abs.) verläuft bis ganz nahe an den Verflüssigungspunkt ohne eine Krümmung zu zeigen.

Der Reibungskoeffizient des N beträgt nach Graham[49]) bei 0° $1635 \cdot 10^7$, bei 20° $1840 \cdot 10^7$. Nach v. Obermayer[50]) bei —21,5° $1563 \cdot 10^7$, bei 10,9° $1707 \cdot 10^7$, bei 53,5° $1894 \cdot 10^7$ (in CGS.-Einheiten). Nach Bestelmeyer[51]) paßt sich die innere Reibung des N zwischen —192° und 300° mit großer Annäherung der Sutherlandschen Formel an.

Die Überführung des Stickstoffs aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand gelang schon im Jahre 1877 vorübergehend Cailletet[52]), als er ihn unter einen Druck von 200 Atm. brachte und sich dann plötzlich ausdehnen ließ; auch bei einer Wiederholung des Versuchs bei —29° konnte nur vorübergehend das Gas in flüssigem Zustande erhalten werden (vgl. auch Berthelot[53]). Erst durch Anwendung noch tieferer Temperaturen gelang es Wróblewski und Olszewski[54]) eine dauernde Verflüssigung zu erzielen. Als Kühlmaterial wurde von den beiden Forschern bei dem ersten Versuch im Vakuum siedendes Äthylen (—136°) benutzt und durch Steigerung des Vakuums konnte später Olszewski[55]) die Temperatur auf —150° herunterbringen.

Die kritischen Daten des Stickstoffs wurden etwas abweichend voneinander von Olszewski und Wróblewski[56]) bestimmt. Nach dem ersteren beträgt der kritische Druck 35 Atm. und die kritische Temperatur —146°. Nach dem letzteren sind die Werte 32,29 Atm. und —146,25°. Das kritische Volumen ist nach Dewar[57]) 42,6 (die kritische Dichte also 0,0235). Der Siedepunkt des flüssigen Stickstoffs, einer im reinen Zustande farblosen Flüssigkeit, liegt neueren Bestimmungen zufolge etwas tiefer, als ihn zuerst Olszewski und Wróblewski bestimmt haben. Fischer und Alt[58]) fanden ihn unter 767 mm Druck zu —195,67° (±0,05), unter 714,5 mm zu —196,176°. Für höhere Drucke fand Olszewski[55]) die folgenden Zahlen

p (in Atm.)	35	31	17
t°	—146°	—148,2°	—160,5°,

die indessen etwas unsicher erscheinen.

Die Dampftension des flüssigen Stickstoffs ist verschiedentlich gemessen worden. Für Temperaturen unterhalb des Siedepunkts fanden Fischer und Alt die in Tabelle I, für Temperaturen oberhalb des Siedepunkts fand Baly[26]) die in Tabelle II stehenden Werte (p in mm Hg).

I		II	
t°	p	t°	p
—195,67	760	—196	717
—196,345	700	—194	906
—197,58	600	—192	1130,5
—198,98	500	—190	1386,0
—200,62	400	—188	1704,5
—202,59	300	—186	2062,0
—208,245	120	—184	2465,0
—210,52 Erstarrungspunkt	86 ± 4	—182	2916,5

Die Dichte des flüssigen Stickstoffs ist Gegenstand wiederholter Bestimmungen (von Wróblewski[59]) und Olszewski[60]), Drugman und Ramsay[61]), Baly u. Donnan[62]), Dewar, l. c., Inglis und Coates[63])) gewesen. Baly und Donnan fanden für eine Reihe von Temperaturen die folgenden Werte:

t	s	t	s
—205°	0,8537	—190°	0,7874
—200°	0,8309	—185°	0,7622
—195,5°	0,8103	—184°	0,7576

aus denen sich die Formel $s = 0{,}853736 - 0{,}00476\,(t + 205)$ ableiten läßt. Zufolge der späteren Bestimmungen von Dewar [s = 0,8042 beim Siedepunkt —195,5° und = 0,8792 beim Schmelzpunkt —210,5°] und von Inglis und Coates [s = 0,8297 bei 74,70° (abs.)] bedürfen die Werte von Baly und Donnan einer geringen Korrektur.

Fester Stickstoff wurde zuerst von Olszewski[64]) durch mit Hilfe von flüssigem Sauerstoff erzielte Abkühlung erhalten: bei —214° (60 mm) beobachtete er das beginnende Festwerden und bei weiterer Abkühlung (bis —225° bei 4 mm) erstarrte der ganze Stickstoff zu einer schneeartigen Masse. Schon Wróblewski[56]) zeigte indessen, daß diese Temperatur zu niedrig ist und es fanden später Fischer und Alt bei ihren genauen Versuchen in der Tat den Schmelzpunkt zu —210, 52° ± 0,2 bei 86 ± 4 mm (nach Estreicher[65]) beträgt der Druck etwas mehr, nämlich 93,5 ± 0,8 mm). Die Dichte des festen N fand Dewar (l. c.) zu 1,0265 bei —252,5°.

Die spezifische Wärme des gasförmigen Stickstoffs ist zwischen 0° und 200° nach Regnault[66]) 0,2348, nach Holborn und Austin[67]) zwischen 20° und 440° 0,2419, zwischen 20° und 630° 0,2464, zwischen 20° und 800° 0,2492, die des flüssigen N nach Alt[68]) zwischen —208° und —196° 0,430 ± 0,008. Das Verhältnis $C_p : C_v$ ist 1,41; seine Abhängigkeit vom Druck bei sehr niedriger Temperatur ist kürzlich von Valentiner[69]) gemessen worden. Die Verdampfungswärme des flüssigen Stickstoffs beträgt nach Shearer[70]) 49,83 cal, nach Alt 47,65 cal (für 1 gr). Die Schmelzwärme[71]) wurde von Estreicher aus der Dampfdruckerniedrigung des argonhaltigen Stickstoffs zu etwa 12,8 cal berechnet.

Die Kapillaritätskonstanten des flüssigen N bestimmten Baly und Donnan.[62]) Die Werte für α (Oberflächenspannung; $\left[\frac{\text{dynen}}{\text{cm}}\right]$) und a^2 (spez. Kohäsion [mm^2]) betragen für die Temperaturen t:

t	α	a^2	t	α	a^2	t	α	a^2
−203°	10,53	2,541	—,193°	8,27	2,110	—183°	6,16	1,663

Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenspannung ist gleich 2,002.

Der Brechungsexponent für den Stickstoff im gasförmigen Zustande wurde in neuerer Zeit von Ramsay und Travers[72]) in guter Übereinstimmung mit früheren Angaben zu 1,000297 (1,0166 gegen Luft; weißes Licht) bestimmt. Liveing und Dewar[73]) fanden für flüssigen Stickstoff (der noch etwa 5 Proz. O enthielt) bei —190° 1,2053 (D-Linie) gegen Luft. Die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene ist nach H. Becquerel[74]) im Vergleich zur Drehung des flüssigen CS_2 0,000161 bei 0° und 760 mm, nach Kundt und Röntgen[75]) 0,000127 (20°, 760 mm).

Löslichkeit. Vom Wasser wird der Stickstoff nur wenig gelöst. Seine Löslichkeit wurde von Bunsen[76]), später mit etwas abweichenden Resultaten von Bohr und Bock[77]) (Tab. I) und zuletzt von Winkler[78]) (Tab. II) bestimmt (α bedeutet den Absorptionskoeffizienten, d. h. das von 1 Volum Wasser aufgenommene Volum N_2, wenn sein Partialdruck = 760 mm Hg, q die Löslichkeit, d. h. die von 100 g Wasser aufgenommene Anzahl g N_2, wenn der Druck des N_2 und des H_2O = 760 mm Hg).

	I		II	
t°	$\alpha . 10^{-5}$	$q . 10^{-6}$	$\alpha . 10^{-5}$	$q . 10^{-6}$
0°	2388	2977	2348	2927
10°	1956	2424	1857	2301
20°	1639	2012	1542	1693
30°	1380	1666	1340	1809
40°	1182	1386	1183	1388
50°	1061	1184	1087	1213
60°	1000	1026	1022	1049
70°	—	—	976	893
80°	—	—	957	686
90°	—	—	952	397
100°	1000	0	947	0

In Alkohol löst sich Stickstoff nach Carius[79]) reichlicher, wie z. B. die folgenden Zahlen zeigen,

t°	1,9°	6,3°	11,2°	14,5°	19,0°	23,8°
Volume N_2 in 1 Vol. Alkohol	0,12561	0,12384	0,12241	0,12148	0,12053	0,11973

und es ist der Absorptionskoeffizient $= 0,126338 - 0,000418\,t + 0,000006\,t^2$.

Im Petroleum ist nach Gniewosz und Walfisz[80]) N_2 leicht löslich (es beträgt der Absorptionskoeffizient bei 10° 0,135, bei 20° 0,117). Dasselbe gilt nach Just[81]) für eine Reihe organischer Flüssigkeiten, wobei aber das Glyzerin eine Ausnahme macht. Über die Löslichkeit des Stickstoffs in wäßrigen Lösungen anderer Stoffe liegen Beobachtungen von Braun[82]), über die Löslichkeit in methylalkoholischen Lösungen Messungen von Levi[83]) vor. Reichlicher als Wasser absorbiert den Stickstoff auch das Blut, indessen nach Beobachtungen von Bohr[84]) bloß bei Gegenwart von Sauerstoff, so daß es

wahrscheinlich erscheint, daß N_2 durch das Oxyhämoglobin in lockerer Weise gebunden wird. Endlich wird Stickstoff in reichlicher Menge von flüssigen Sauerstoff absorbiert (vgl. z. B. die Angaben von Stock[85]) und er folgt dabei, wie ganz kürzlich Inglis und Coates[63]) gezeigt haben, dem Henryschen Gesetz.

Als eine feste Lösung von Stickstoff (und Stickoxydul) in Uransäure fassen Kohlschütter und Vogdt[86]) die Präparate auf, welche man beim Erhitzen von uransaurem Hydroxylamin erhält und welche sie mit den heliumhaltigen Uranmineralien in Parallele bringen.

Sehr reichlich, namentlich bei tiefer Temperatur, absorbiert Kohle den Stickstoff: nach Dewar[87]) absorbiert 1 ccm Kohle bei 0° 15 und bei —185° 155 ccm N_2.

Chemische Eigenschaften. In chemischer Beziehung zeichnet sich elementarer Stickstoff im allgemeinen durch Trägheit aus. Die Vereinigung mit Wasserstoff (zu NH_3), mit Sauerstoff (zu NO) erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur in außerordentlich geringem Betrage, schneller, wenn man die Temperatur steigert. Mit reinem Kohlenstoff scheint überhaupt keine Vereinigung einzutreten, wohl aber bei Gegenwart von H_2 oder H_2O (Berthelot[88]), wobei zuerst Acetylen entsteht, aus dem dann durch Einwirkung von Stickstoff Blausäure gebildet wird; auch bei Gegenwart starker Basen wie CaO tritt Vereinigung ein. Ferner nehmen Metallcarbide, wie noch im Schlußkapitel auseinandergesetzt wird, Stickstoff chemisch auf. Von den Metallen vereinigen sich mit dem N_2 einige auch erst bei höherer Temperatur, bei einigen dagegen, vor allem bei Lithium, ist eine solche nicht erforderlich.

II. Verbindungen mit einem Stickstoffatom.

An die Spitze der Verbindungen, die keine miteinander verketteten N-Atome enthalten, kann man als wasserstoffreichste das Ammoniak NH_3 setzen. Durch Wegnahme von Wasserstoff und Bindung des N an O oder OH gelangt man sukzessive zu folgenden Verbindungen, die als Stammsubstanzen fast aller N-Derivate mit einem N-Atom betrachtet werden können.

1. H_3N Ammoniak.
2. H_2NOH Hydroxylamin (und die nur in Derivaten bekannte Isoform H_3NO.
3. HNO Nitroxyl in freier Form nur vorübergehend nachgewiesen, bekannt in Form seiner organischen Derivate, der Nitrosoverbindungen RNO.
4. NO Stickoxyd.
5. HONO salpetrige Säure und ihr Anhydrid ON-O-NO Stickstofftrioxyd.
6. (HNO_2 als H-Verbindung unbekannt, bekannt nur in Form der organischen Substitutionsprodukte) RNO_2 der Nitroverbindungen.
7. $HONO_2$ Salpetersäure und ihr Anhydrid O_2N-O-NO_2.
8. O_2N-O-NO gemischtes Anhydrid der salpetrigen und der Salpetersäure, auch in der halbmolekularen Form als Stickstoffperoxyd NO_2 bekannt.

Über die allgemeinen Eigenschaften dieser Reihe von Verbindungen wäre kurz zu bemerken, daß sie bei dem an sich ganz schwach sauren Ammoniak beginnend über das indifferente Stickoxyd hinweg bei der sehr stark

sauren Salpetersäure endet; daß in demselben Maße, wie die sauren Eigenschaften zunehmen, die (beim Ammoniak noch sehr starke, beim NO schon schwächer ausgeprägte) Eigenschaft verschwindet, sich additiv an andere Moleküle zu addieren — eine Eigenschaft, die beim NH_3 und NH_2OH das Hervortreten ihrer basischen Eigenschaften bedingt; endlich ist hervorzuheben, daß die Festigkeit des Baues der einzelnen Glieder der Reihe eine sehr verschiedene ist: dem stabilen NH_3 folgt das leicht zersetzliche NH_2OH, dann das relativ beständige NO, dann wieder die verhältnismäßig unbeständige HNO_2 und endlich die viel beständigere HNO_3. Mit Ausnahme des NO zerfallen alle Oxyde des N bei relativ niedriger Temperatur: N_2O_5 in O und N_2O_4, N_2O_4 in $2NO_2$, N_2O_3 in NO_2 und NO, NO_2 endlich in NO und O; auch das NO ist nur bei hoher Temperatur stabil und existiert unter gewöhnlichen Bedingungen bloß, weil sein Zerfall überaus langsam erfolgt. Die Oxyde des N repräsentieren also bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich einen labilen Zustand im Gegensatz zum NH_3, bei dem die Stabilität mit abnehmender Temperatur immer mehr zunimmt.

1. Ammoniak. Geschichtliches. Das Ammoniak ist neben der Salpetersäure die am meisten verbreitete, am längsten bekannte und wichtigste unter allen Verbindungen des Stickstoffs. In seiner Verbindung mit Chlorwasserstoff und mit Kohlensäure ist es schon frühzeitig bekannt geworden. Über das freie Ammoniak wurden bereits im 17. Jahrhundert flüchtige Beobachtungen gemacht, und isoliert wurde es rein im Jahre 1774 von Priestley, worauf bald von Berthollet seine Zusammensetzung ermittelt wurde.

Vorkommen. Ammoniak findet sich in der Natur sowohl in der atmosphärischen Luft und in den meteorischen Niederschlägen als auch im Boden, in Mineralwässern, in pflanzlichen und tierischen Organismen. In die atmosphärische Luft gelangt das Ammoniak zum größten Teil höchstwahrscheinlich von der Erdoberfläche aus durch Verdunstung, wird an Kohlensäure, salpetrige Säure und Salpetersäure (die sich durch elektrische Entladungen oder Verbrennungsprozesse bilden) gebunden und kann dann als Carbonat, Nitrit und Nitrat in die Niederschläge übergehen. Der Gehalt der Luft an NH_3 ist ein sehr schwankender und hängt von der geographischen Lage, der Jahreszeit und Witterung in hohem Grade ab.[89])

Im Boden findet sich NH_3 namentlich in der Nähe von Vulkanen als Chlorid oder Sulfat, wobei die Entstehung dieser Ammoniumsalze teils durch Zerstörung von Pflanzen durch Lava oder durch Absorption des atmosphärischen NH_3 durch die mit Wasser durchtränkten Tuffmassen (vgl. z. B. Bunsen[90]), Scacchi[91]), Ranieri[92])), teils durch vulkanische Bildung, d. h. aus Säure, Stickstoff und Wasserstoff oder N-Metallen (vgl. z. B. v. Waltershausen[93]), St. Claire-Deville[94]), Dauberry[95])) erklärt wird. NH_3 findet sich ferner in den Salzen und Dämpfen der toskanischen Borsäurefumarolen. Als Zersetzungsprodukt von organischen Substanzen kommt NH_3 verschiedentlich im Erdboden vor, in den er auch durch die meteorologischen Niederschläge gelangen kann. Es gehört endlich zu den normalen, wenn auch stets spärlich vorhandenen Bestandteilen von Mineralwässern. Fast ohne Ausnahme kann man NH_3 in Pflanzen nachweisen und auch in verschiedenen Teilen des tierischen Organismus kommt es vor: im Blut, in Geweben, im Harn und endlich in der Expirationsluft.[89])

Bildung und Darstellung. Ammoniak bildet sich sowohl synthetisch

aus seinen Elementen, als auch durch Abbau und chemische Veränderung einer Reihe von N-Verbindungen. Die erste Bildungsart wird unten im Zusammenhang mit dem umgekehrten Vorgang, dem Zerfall des NH_3 in N_2 und H_2, eingehend geschildert werden. Von den Bildungsweisen zweiter Art sind die wichtigsten: 1. Reduktion O-haltiger Stickstoffverbindungen; 2. Hydrolyse zahlreicher Ammoniaksubstitutionsprodukte; 3. Zersetzung mehr oder weniger komplizierter N-Derivate durch Wirkung der Wärme, der chemischen Agenzien oder der biologischen Prozesse.

1. Alle Stickstoff-Sauerstoffverbindungen (Stickoxydul, untersalpetrige Säure, Stickoxyd, salpetrige Säure, Untersalpetersäure und endlich Salpetersäure) lassen sich durch passende Reduktion in NH_3 überführen: a) mit Hilfe von Wasserstoffgas, wenn man sie z. B. mit Wasserstoff gemengt über Platinschwamm leitet, der meist schon in der Kälte z. T. unter Explosion (wie bei NO und NO_2) wirkt (siehe z. B. Hare[96]), Kuhlmann[97])), oder über die Oxyde des Fe, Zn, Cu usw., die erst bei höherer Temperatur wirken (Reiset[98]), Faraday[99])), b) mit Hilfe von naszentem Wasserstoff und zahlreichen anderen Reduktionsmitteln, wie bei den einzelnen O-Verbindungen des N noch erwähnt werden soll.

2. Durch Hydrolyse läßt sich Ammoniak mehr oder weniger leicht aus allen seinen Derivaten darstellen, in denen die Stickstoffwasserstoffbindungen durch Stickstoffmetallbindungen oder Stickstoffmetalloidbindungen (P, S, Cl, J, Br) ersetzt sind (vgl. die betreffenden Verbindungen). Endlich liefern auch viele seiner organischen Substitutionsprodukte (Säureamide und einige Alkylderivate) durch Hydrolyse NH_3.

3. Die Zersetzung N-haltiger organischer Verbindungen unter Bildung von NH_3 erfolgt unter sehr verschiedenen Bedingungen, ohne daß man über den chemischen Reaktionsvorgang in den einzelnen Fällen im klaren wäre. In der Natur spielt die Fäulnis und Gärung N-haltiger Substanzen, die z. T. unter dem Einfluß von Mikroorganismen erfolgt, eine große Rolle. Künstlich können wir die Herausspaltung des Stickstoffs aus einer organischen Verbindung in Form von NH_3 sowohl durch intensive Reduktion (mit konz. HJ nach Berthelot[100])) als auch durch Behandlung mi Kalium- und Natriumhydrat nach Varrentrapp und Will[101]) oder endlich durch Behandlung mit wasserentziehenden und zugleich sauren Mitteln erzwingen: hierzu benutzt man vielfach konz. H_2SO_4 meist unter Zusatz von rauchender H_2SO_4 oder P_2O_5 und einem Oxydationsmittel, und die Herausspaltung des N ist eine so vollständige, daß die Methode als analytische N-Bestimmungsmethode angewandt wird (Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung). Ganz ähnlich wie die Wirkung der aufgezählten chemischen Agenzien ist endlich die bloße Wirkung der höheren Temperatur: durch Trockendestillation geht ein großer Teil des in stickstoffhaltigen Verbindungen enthaltenen organischen Stickstoffs in Ammoniak über, und auf der Anwendung dieser Methode beruht heutzutage die Darstellung des Ammoniaks im großen.

Als Ausgangsmaterial dient hierfür stickstoffhaltige Kohle: unterwirft man sie der Trockendestillation, so erleidet sie eine weitgehende Zersetzung, bei der Wasser, einfache und komplizierte Kohlenstoffverbindungen, Ammoniak und mehr oder weniger komplizierte organische Derivate des Ammoniaks entstehen. Das NH_3 befindet sich in dem wäßrigen Destillationsprodukt, dem sogenannten Gaswasser, gemengt mit leicht flüchtigen organischen Basen,

teils frei, teils als Sulfid, Carbonat, Rhodanat usw. Es wird hieraus durch Erhitzen mit Kalk ausgetrieben, in das Chlorid oder Sulfat übergeführt und durch Umkristallisieren oder durch chemische Behandlung von den Begleitern des Ammoniaks befreit. Aus den gereinigten Ammoniaksalzen kann Ammoniak wieder mit Kalk ausgetrieben werden, es wird dann in Wasser geleitet oder für sich komprimiert. Außer den Steinkohlen stellen z. B. auch die Zuckerrübensäfte, Fäkalien, die bei dem Leblanc-Sodaprozeß in den Carbonaten enthaltenen Cyanide zuweilen das Ausgangsmaterial für die NH_3-Bereitung dar. Auch ist neuerdings versucht worden, NH_3 aus Salmiak im großen dadurch zu gewinnen, daß man das Salz bei höherer Temperatur bei Gegenwart von Körpern, die Chlorwasserstoff binden, in NH_3 und HCl dissoziieren läßt (vgl. darüber die technischen Handbücher). Endlich ist zu erwähnen, daß auch die Hydrolyse des Calciumcyanamids (vgl. das Schlußkapitel) einen bequemen Weg zur Bereitung des NH_3 im großen darstellt (vgl. z. B. hierüber den Vortrag von Erlwein in der Bunsen-Gesellschaft 1906[102])).

Im kleinen bereitet man Ammoniakgas entweder gleichfalls aus Salmiak und Kalk durch Erhitzen, oder durch Erwärmen konzentrierter Ammoniaklösungen, nach Vogel[103]) und Weyl[104]) zweckmäßig (weil dann das Ammoniakgas wenig feucht ist), nach vorhergehender Sättigung mit Chlorcalcium. Ganz reines NH_3-Gas wird nach Stas[104a]) aus Kaliumnitrit durch Erhitzen mit Kalilauge von spez. Gew. 1,25 und Fe-Draht und reinem Zn gewonnen.

Physikalische Eigenschaften des gasförmigen Ammoniaks. Das Ammoniak stellt bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck ein farbloses, intensiv stechend riechendes Gas dar, dessen Dichte nach den genauesten Bestimmungen von Leduc[105]) und Guye und Pintza[106]) 0,5971 (auf Luft bezogen) ist, gegenüber früheren kleineren Werten von Davy (0,5901), Thompson (0,5931), Biot und Arago (0,5967). Ein Liter NH_3 wiegt bei 0° und 760 mm 0,7719 g (Leduc) resp. 0,7708 g (Guye und Pintza). Für das relative Volumen bei verschiedenen Drucken und Temperaturen fand Roth:[107])

p in Atm.	V bei t = 99,6° C	V bei t = 183,0° C	p in Atm.	V bei t = 99,6° C	V bei t = 183,0° C
15	6305	—	50	1490	1775
20	4645	4875	55	1250	1590
25	3560	3835	60	975	1450
30	2875	3185	70	—	1245
35	2440	2680	80	—	1125
40	2080	2345	90	—	1035
45	1795	2035	100	—	950

Für das von 1 gr bei verschiedenen Temperaturen eingenommene Volumen fand Perman[108]) die unten stehenden Volume v (in Lit.), woraus sich für den Ausdehnungskoeffizienten Werte α ergeben, die größer als bei schwer komprimierbaren Gasen sind.

t	v
—20°	1,19575
0°	1,2973
50°	1,5473
100°	1,7964

$\alpha = 0,003914$ zwischen —20° und 0°
$\alpha = 0,003854$ „ 0° „ 50°
$\alpha = 0,003847$ „ 0° „ 100°

Bei niedrigeren Drucken wurde das Ammoniak in bezug auf die Abweichung vom Boyleschen Gesetz von Rayleigh[109]), Jacquerod und Scheuer[110]) und Perman (l. c.) untersucht. Für das Verhältnis von pV bei einer halben und Pv bei einer ganzen Atmosphäre (bei 9,7°) wurde von Rayleigh im Mittel 1,00632 gefunden, ein Wert, der z. B. größer ist, als der für N_2O und CO_2, entsprechend der leichteren Kompressibilität des NH_3. In der Formel $1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0} = a(p_1 - p_0)$, worin $p_1 = 1$ Atm., $p_0 = 0$ Atm. ist, hat a nach Jacquerod und Scheuer den Wert 0,01527. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen beträgt nach Wiedemann[111]) bei 23° bis 100° 0,5202, bei 27°—200° 0,5356, bei konstantem Druck ist sie bei 0° 8,54, bei 100° 8,9, bei 200° 9,59, woraus man die alllgemeine Formel 7,1 + 0,0026 T. (abs.) ableiten kann.

Die Wärmeleitfähigkeit ist nach Winkelmann[112]) bei 0° 0,0458, bei 100° 0,0709, also rund 90% von der der Luft Der Brechungsexponent ist für weißes Licht 1,000381 (Biot und Arago), für die Li-Linie 1,000371, für die Na-Linie 1,000373 nach Lorenz, 1,000379 nach Mascart.[113])

Auffallend leicht im Vergleich zu anderen H-Verbindungen mit alleiniger Ausnahme des Wassers, dem es auch sonst in seinem ganzen Verhalten nahesteht, läßt sich das Ammoniak verflüssigen; die Verflüssigung wurde von Faraday[114]) durch Erhitzen von Chlorsilberammoniak erzielt, das sich in einem Schenkel eines knieförmig gebogenen, zugeschmolzenen Glasrohres befand, während sich das NH_3 in dem anderen durch Eis gekühlten Schenkel kondensierte. Daß die Kondensation des Ammoniakgases auch unter gewöhnlichem Druck bei genügend starker Abkühlung (Eis-Chlorcalcium) gelingt, zeigte Bunsen.[115]) Heutzutage wird flüssiges NH_3, welches wegen seiner großen Verdampfungswärme ein gutes Kühlmittel ist, in ausgedehntem Maße fabrikmäßig dargestellt.

Physikalische Eigenschaften des flüssigen und festen Ammoniaks. Der Siedepunkt des flüssigen Ammoniaks ist von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben worden: Am höchsten gab ihn Dickerson[116]) an (zu —33,0°), dem schlossen sich die Werte —33,7° (Bunsen, l. c., Lange[117])), —35,7° (Loir und Drion[118])), —38,2° (Joannis[119])) und endlich —38,5° (Regnault[120])) an. Die letzteren Werte scheinen nach neueren, genauen Bestimmungen von Gibbs[121]) und von Brill[122]), welche —33,46° und —33,2° fanden, zu niedrig zu sein. Auch aus den Werten von Perman (l. c.), welcher die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken bestimmte,

p in mm Hg	Siedetemperatur	p in mm Hg	Siedetemperatur
293	—50°	1098	—25°
421	—45°	1393	—20°
557	—40°	1726	—15°
712	—35°	2146	—10°
867	—30°	2617	— 5°

folgt für 760 mm der Siedepunkt —33,5°.

Das flüssige NH_3 stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit dar. Das spez. Gewicht versuchte zuerst Faraday zu ermitteln, doch haben seine Werte (0,76 bei 10°, 0,731 bei 14,5°) von späteren Forschern eine Korrektur erfahren. Andréeff[123]) führte im Jahre 1859 auf Bunsens Veran-

lassung eine Reihe von Bestimmungen aus, nach denen sich unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases die folgenden spez. Gewichte s (auf 4° C bezogen), die spez. Volumina v (auf das Volumen von Wasser bei 0° als Einheit bezogen) und endlich die Ausdehnungskoeffizienten α berechnen lassen.

t	s	v	α
—10°	0,6492	0,9805	0,00190
— 5°	0,6429	0,9900	0,00200
0°	0,6364	1,0000	0,00210
5°	0,6298	1,0105	0,00220
10°	0,6231	1,0215	0,00230
15°	0,6160	1,0330	0,00240
20°	0,6089	1,0450	

Sowohl die Werte von Andréeff wie auch ein um dieselbe Zeit von Jolly[124]) gefundener Wert (s = 0,6234 bei 0° bezogen auf Wasser von 0°) dürften etwas zu groß sein, da bei den in zugeschmolzenen Röhren ausgeführten Versuchen das Gewicht des gasförmigen NH_3 (wegen des damaligen zu kleinen Wertes für sein spez. Gewicht und wegen der unrichtigen Annahme, daß das Gas bei höheren Drucken genau dem Boyleschen Gesetz folgt) zu klein, das des flüssigen NH_3 folglich zu groß angenommen worden ist. Etwas kleinere Werte ergaben die in neuerer Zeit von Lange[124]) ausgeführten Versuche, bei denen allerdings kein absolut reines NH_3 zur Anwendung kam, während Drewes[125]) wieder etwas höhere Zahlen fand.

t	s (Lange)	s (Drewes)	t	s (Lange)	s (Drewes)
—50°	0,6954		+10°	0,6207	0,6248
—40°	0,6835		20°	0,6067	0,6103
—30°	0,6715		40°	0,5756	0,5796
—20°	0,6593		60°	0,5404	0,5458
—10°	0,6469		80°	0,5004	0,5079
0°	0,6341	0,6388	100°	0,4522	0,4626

In Anschluß an die Versuche von Drewes führte endlich Dieterici[127]) eine Reihe von sehr genauen Bestimmungen der spez. Volumina der flüssigen $NH_3(\sigma)$ und das mit ihm in Gleichgewicht stehenden NH_3-Dampfes (s)aus, z. B.

t°	σ_{cm^3}	s_{cm^3}	t°	σ_{cm^3}	s_{cm^3}
0°	1,5656	294,0	60°	1,8250	48,6
10°	1,5985	206,0	70°	1,8875	37,8
20°	1,6342	148,0	80°	1,9595	30,2
30°	1,6765	108,5	90°	2,0390	24,4
40°	1,7227	80,9	100°	2,1525	17,05
50°	1,7719	62,3			

Der Ausdehnungskoeffizient ist bei —45° 0,00171 und steigt allmählich bis auf 0,00572 (bei 100°). Die innere Reibung beim flüssigen Ammoniak ist ungefähr gleich der des Alkohols und größer als die des Wassers. Der Reibungskoeffizient (berechnet nach der Formel von Poiseuille) beträgt bei 11,9° 0,01598, bei 14,5° 0,01486.

Die Dampfspannung des flüssigen NH_3 ist verschiedentlich gemessen worden. Zuerst von Faraday[114]), dann von Bunsen[115]), genauer von Regnault[120]) und Pictet[128]), die zu beinahe identischen Resultaten kamen, und endlich von Blümke.[129]) Die folgenden Angaben (p in Atm.) stammen von Regnault (vgl. auch bei Dieterici, l. c.).

t°	p	t°	p
—30	1,14 Atm.	40°	15,26
—20	1,83	50	19,95
—10	2,82	60	25,63
0	4,19	70	32,47
+10°	6,02	80	40,59
20°	8,41	90	50,14
30°	11,45	100	61,32

Bei tieferen Temperaturen führte neuerdings Brill[122]) einige Bestimmungen aus (p in mm Hg):

t	p	t	p
—70,4°	74,9 mm Hg	—39,8	568,2
—60,8	212,2	—33,0	761,0
—50,7	309,3		

Die kritische Temperatur und der kritische Druck betragen nach Dewar[130]) +130° und 115 Atm., nach Vincent und Chappuis[131]) +131° und 113 Atm. Die spez. Wärme des flüssigen Ammoniaks ist nach v. Strombeck[132]) zwischen 30° und 62° 1,22876, nach Lüdecking und Starr[133]) bei 0°—26° 0,878, bei 26°—46° 0,894 und nach Elleau und Eunis[134]) zwischen 0° und 30° 1,0206 cal; nach Dieterici endlich beträgt sie bei 0° 1,118, bei 10° 1,140, bei 20° 1,161, bei 30° 1,181, bei 40° 1,203, bei 50° 1,225, bei 60° 1,247 und bei 70° 1,269. Die spez. Wärme unterscheidet sich also ebenfalls nicht allzusehr von der des Wassers, sie ist, wie bei diesem in flüssigem Zustande etwa zweimal so groß wie im dampfförmigen.

Der Brechungsexponent bei 16,5° ist nach Bleekrode[135]) für weißes Licht 1,331, für die D-Linie 1,335.

Bei Abkühlung unter —70° erstarrt, wie schon Faraday feststellte, das flüssige NH_3 zu weißen, durchsichtigen Kristallen, für die er den Schmelzpunkt —75° fand. Einen diesem sehr nahe kommenden Schmelzpunkt fanden auch Ladenburg und Krügel[136]), während neuerdings Brill[122]) ihn etwas niedriger bestimmte (zu —77°). Nach letzterem betragen die Tensionen des festen NH_3 bei —79,2° 36,6 mm, bei —79,0° 38,0 mm.

Das flüssige NH_3 ist wie das Wasser in geringem Maße befähigt, den elektrischen Strom zu leiten. Die älteren Bestimmungen der Leitfähigkeit des Ammoniaks (von Cady[137]), Goodwin und Thompson[138])) haben, da kein reines NH_3 zur Untersuchung gelangte, verhältnismäßig sehr hohe Werte geliefert. Im Jahre 1900 fand Frenzel[139]) für reines NH_3 den Wert $1,33 \cdot 10^{-7}$ (rez. Ohm) bei —79,3° und $1,47 \cdot 10^{-7}$ bei —73,6° und fast um dieselbe Zeit stellten Franklin und Kraus[140]) fest, daß sehr sorgfältig gereinigtes NH_3 eine noch kleinere Leitfähigkeit ($0,1 \cdot 10^{-7}$) besitzt, die aber durch minimale Verunreinigungen (vor allem durch Feuchtigkeit) leicht auf den von Frenzel beobachteten Wert steigt. Für den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit fand Frenzel den verhältnismäßig kleinen Wert 1,9 Proz.; bei etwas unreinem, besser leitendem NH_3 ist der Temperaturkoeffizient wie bei Wasser etwas kleiner. Was die Ursache der Leitfähigkeit

betrifft, so dürfte sie nach Frenzel durch den geringen Zerfall in die Ionen H· einerseits und NH_2', NH'' und N''' andererseits bedingt sein: denn es zeigt sich, daß, wenn man durch flüssiges NH_3 einen Strom mit variierender Spannung durchschickt, man in der Kurve, welche die Abhängigkeit der Stromstärke von der Spannung darstellt, die zu erwartenden drei Knickpunkte auf der anodischen und einen auf der kathodischen Seite erhält, welche die betreffenden Entladungen anzeigen. Es ist übrigens zu bemerken, daß, wenn man diese Spaltung des Ammoniaks in Ionen annimmt, man mit Rücksicht auf die Verhältnisse, wie sie in wäßriger Lösung existieren, auch die Anwesenkeit geringer Mengen Ammoniumionen NH_4·, die durch Vereinigung von NH_3 und H· zustande kommen, annehmen muß.

Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen NH_3 wurde von Goodwin und Thompson zu 21—23 bestimmt. Seine Assoziation scheint der des Wassers und der Alkohole nahe zu stehen (Franklin und Kraus[141])).

Thermochemisches. Die Bildungswärme des Ammoniaks aus den Elementen beträgt bei gewöhnlicher Temperatur nach Thomsen[142]) (der sie aus der Verbrennung des NH_3 mit O bestimmte) 11890 cal, woraus sich unter Benutzung der spezifischen Wärme (Haber und van Oordt[143])) beim absoluten Nullpunkt 10329 cal ergeben. Die Verdampfungswärme wurde bei Temperaturen über 0° von Regnault[144]) und v. Strombeck[132]) gemessen und es wurde bei ca. 15° rund 5000 cal (pro Mol NH_3) gefunden, in Übereinstimmung mit den später von Dieterici[127]) berechneten Werten. Bei der Siedetemperatur wurde die Verdampfungswärme zu 5600 cal bestimmt in genügender Übereinstimmung mit dem von de Forcrand[145]) berechneten Wert (5730 cal). Das NH_3 hat demnach die größte Verdampfungswärme unter allen Flüssigkeiten mit Ausnahme des Wassers und dieser Umstand, in Verbindung mit den günstigen Verflüssigungsverhältnissen, bedingt eine ausgedehnte Anwendung des Ammoniaks in Kältemaschinen. Die Schmelzwärme des festen NH_3 beträgt nach Massol[146]) 1838 cal, also nahe der des Wassers (1440 cal).

Löslichkeit des Ammoniaks. Das Ammoniak wird leicht vom Wasser, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol usw. gelöst. Während auf die Natur der wäßrigen Lösung später eingegangen werden wird, sollen hier nur die zahlenmäßigen Belege mitgeteilt werden. Unterhalb von 0° absorbiert Wasser (1 g) nach Mallet[147]) unter 743—744,5 mm Druck

bei	—40°	—30°	—25°	—20°	—10°	—3,9°
g NH_3	2,946	2,781	2,554	1,768	1,145	0,947.

Oberhalb von 0° ist die Löslichkeit von NH_3 in Wasser bei wechselndem Druck und wechselnder Temperatur von zahlreichen Forschern untersucht worden: vor längerer Zeit von Carius[148]), Roscoe und Dittmar[149]), Sims[150]), Watts[151]), Raoult[152]), neuerdings von Doyer[153]), Gaus[154]), Perman[155]), Abegg und Riesenfeld.[156]) Dabei hat sich gezeigt, daß bei niedrigen Temperaturen die Absorption des Ammoniaks weder bei geringen noch bei bedeutenden Drucken genau dem Henryschen Gesetz folgt, nach Roscoe und Dittmar und nach Doyer nähert sie sich ihm aber immer mehr mit steigender Temperatur. Aus den von diesen Forschern ermittelten Werten seien zunächst die folgenden von Sims erhaltenen mitgeteilt. (p bedeutet den Partialdruck des NH_3, g die bei 0°, 20°, 40° und 100° von 1 kg Wasser gelöste Menge NH_3 in Grammen.)

p	g bei 0°	g bei 20°	g bei 40°	p	g bei 0°	g bei 20°	g bei 40°	g bei 100°
20	82	—	—	750	899	518	338	74
40	148	—	—	800	937	535	349	78
60	199	119	—	1000	1126	613	404	96
80	240	141	52	1200	1336	685	445	115
100	280	158	64	1400	1549	761	479	135
200	421	232	121	1600	1758	842	511	—
400	606	353	211	1800	1966	919	547	—
500	770	447	287	2000	—	992	579	—

Während Watts mit Sims übereinstimmende Zahlen erhielt, fand Raoult die folgenden etwas größeren Werte. (g ist die von 1 kg Wasser bei der Temperatur t° aufgenommene Menge NH_3 [wenn die Summe der Partialdrucke des Ammoniaks und Wassers gleich 760 mm ist] in Grammen, n dieselbe Menge in Molen und α der Absorptionskoeffizient, d. h. die von 1 Liter H_2O aufgenommene Anzahl von Litern NH_3, wenn dessen Partialdruck gleich 760 mm ist.)

t	g	n	α	t	g	n	α
0°	987	58,06	1298,9	16°	591	34,76	783,2
+4°	799	47,00	1053,0	20°	535	31,47	710,6
8°	723	42,53	954,5	24°	486	28,59	647,8
12°	655	38,53	865,5	28°	444	26,12	594,8

Für 60° fand Doyer, daß einem Partialdruck von 43,7 mm 1 Mol NH_3 im Liter entspricht.

Nach Permans exakten Untersuchungen sind g Gramm und n Mole in 1 kg Lösung bei nachstehenden Temperaturen enthalten, wenn die Summe der Dampfspannungen des NH_3 und des Wassers die unter p verzeichneten Werte (in mm Hg) hat.

g	n	p bei 0°	p bei 20°	p bei 34,4°	p bei 46,4°	p bei 61,3°
25,6	1,51	13	32	71	122	248
52,7	3,10	20	48	104	178	345
81,1	4,76	28	70	143	240	448
111,2	6,54	35	93	187	313	507
143	8,41	45	118	237	394	699
170,5	10,35	58	151	297	488	856
212,1	12,48	75	190	309	597	1035
250	14,71	93	235	450	731	1248
290,5	17,09	117	291	549	879	1500
333,5	19,62	145	300	672	1050	1842
379,5	22,32	181	439	813	1248	—
428,8	25,22	220	535	970	1487	—
481,6	28,33	264	656	1154	1777	—
538,6	31,68	313	—	1374	—	—

Perman ermittelte auch getrennt die Dampfdrucke des NH_3 und des Wassers, wenn g Gramm NH_3 bei den Temperaturen t in 1 kg Lösung enthalten sind.

t	g	p_{NH_3}	p_{H_2O}	t	g	p_{NH_3}	p_{H_2O}
0°	91,5	24,8	5,3	40°	110,6	218,5	49,1
0°	196,2	82,5	3,0	40°	208,5	576,1	37,8
19,9°	101,5	80,6	15,1	60°	38,6	136,9	144,1
19,9°	194,0	215,6	12,3	60°	113,1	475,8	130,4

Nach Gaus, Abegg und Riesenfeld endlich entspricht der Temperatur t^0 und dem Partialdruck p (in mm Hg) die Anzahl g Gramme und n Mole NH_3 im Liter Lösung.

t	p	g	n	p/n	t	p	g	n
25°	5,97	7,752	0,456	13,1	23°	12,1	17,00	1,0
25°	6,71	8,602	0,506	13,2	27°	14,8	17,00	1,0
25°	9,35	11,93	0,702	13,3	35°	22,1	17,00	1,0
25°	13,45	17,00	1,0	13,45				

Wie aus der Spalte p/n zu ersehen ist, sind bei geringen NH_3-Konzentrationen die Abweichungen von Henrys Gesetz gering. Dasselbe fanden auch Locke und Forssall[157]), welche für die Mol-Konzentrationen (n) bei 25° die Partialdrucke p ermittelten.

n	p	n	p
0,096	1,29	0,729	9,80
0,242	3,23	0,993	13,42
0,406	5,41		

Der Zusammenhang zwischen p und n wird am besten durch die Formel

$$p = 13,34\ n + 0,18\ n^2$$

ausgedrückt.

Das spez. Gewicht der wäßrigen NH_3-Lösungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Die älteren Beobachtungen rühren her von Dalton, Ure, Davy, Richter, Griffin und sind wenig genau, die neueren von Otto, Carius[158]) und namentlich von Grüneberg[159]), Wachsmuth[160]), Smith[161]), Lunge und Wiernik.[162]) Die letzteren gelten als die genauesten.

d_4^{15}	% NH_3	Abnahme von d für 1°	d_4^{15}	% NH_3	Abnahme von d für 1°
1,000	0,00	0,00018	0,935	17,12	0,00041
0,995	1,14	0,00019	0,930	18,64	0,00042
0,990	2,31	0,00020	0,925	20,18	0,00044
0,985	3,55	0,00021	0,920	21,75	0,00047
0,980	4,80	0,00023	0,915	23,35	0,00049
0,975	6,05	0,00024	0,910	24,99	0,00052
0,970	7,31	0,00025	0,905	26,64	0,00054
0,965	8,59	0,00026	0,900	28,33	0,00057
0,960	9,91	0,00029	0,895	30,03	0,00059
0,955	11,32	0,00031	0,890	31,73	0,00061
0,950	12,74	0,00034	0,885	33,67	0,00063
0,945	14,17	0,00036	0,880	35,60	0,00066
0,940	15,63	0,00039			

Bei —40° ist das spez. Gewicht der gesättigten Lösung nach Mallet[147]) 0,731, bei —30° 0,718 (bezogen auf Wasser von 4°). Die Gefrierkurve von Ammoniak-Wasser ist von Rüdorff[163]) und genauer von Pickering[164]) bestimmt worden. Der Kryopunkt liegt unterhalb von —82°, nach Guthrie[165]) unterhalb von —80°. Die Lösungswärme von 1 Mol NH_3 in viel Wasser ist nach Thomsen[166]) 8430 cal. Die Verdünnungswärme von $NH_3 \cdot nH_2O$ auf $NH_3 \cdot 200\ H_2O$ bei 14° läßt sich nach Berthelot[167]) annähernd durch die Formel $Q = \frac{1}{n} \cdot 1270$ cal ausdrücken, z. B.

$NH_3 . nH_2O$	cal
$NH_3 + 0,98\ H_2O$	1285
$NH_3 + 1,00\ H_2O$	1265
$NH_3 + 3,00\ H_2O$	385
$NH_3 + 5,77\ H_2O$	210

Nach Thomsen[168]) beträgt die Verdünnungswärme von $NH_3 \cdot nH_2O$ auf $NH_3 \cdot (n + m) H_2O$ (bei 18—19°)

bei n = 3,2; m = 15, 25, 50
entsprechend 324, 350, 380 cal.

Methylalkohol löst noch mehr NH_3 als Wasser: bei 0° etwa 40 Gew.-Proz. (Delépine[169])).

Bei wechselndem Druck und wechselnder Temperatur ist die Löslichkeit von NH_3 in Äthyl-, Propyl- und Isobutylalkohol von Pagliani und Emo[170]) bestimmt worden.

	t°	Druck in mm Hg	Volume NH_3 in 1 Vol. Alkohol
Äthylalkohol	20,40°	457,00	70,9
	21,32	443,78	68,5
	22,70	525,49	75,2
	23,16	613,23	91,4
Propylalkohol	19,60	456,59	56,6
	20,90	538,08	67,5
	21,36	722,88	78,3
Isobutylalkohol	20,18	523,11	59,1
	21,00	587,99	55,7
	21,25	733,86	67,1

Für mit Wasser verdünnten Äthylalkohol hat Delépine (und zwar bei 760 mm Druck) die Löslichkeit bestimmt. Er fand z. B. folgende Zahlen:

Stärke des Alkohols	100 Proz.	96 Proz.	90 Proz.	50 Proz.
0° gr NH_3 pro Liter	130,5	146	173	304,5
0° Spez. Gew.	0,782	0,783	0,800	0,835
20° gr NH_3 pro Liter	75	97,5	102	182,7
20° Spez. Gew.	0,791	0,788	0,795	0,869

d. h. in absolutem Alkohol ist die Löslichkeit des NH_3 etwa fünf-, und in 50prozentigem etwa zweimal so klein wie in reinem Wasser.

Die Löslichkeit in Amylalkohol ist noch nicht untersucht worden. Herz und Fischer[171]) stellten bloß fest, daß sich NH_3 zwischen Wasser und Amylalkohol im Verhältnis 0,145 ziemlich unabhängig von der Konzentration verteilt.

Die Lösungswärme des NH_3 in Alkoholen wurde von Timofejew und Brylik[172]) bestimmt und es wurden bei wechselndem Gehalt an NH_3, die in Spalte 2 enthaltenen molekularen Lösungswärmen gefunden.

	% NH_3	cal
Methylalkohol	0,17—9,94	813—1508
Äthylalkohol	0,30—4,23	703—1230
Propylalkohol	0,26—3,12	642—1405
Isobutylalkohol	0,20—3,81	604—1440

Die Diffusion des NH_3 durch Wasser wie durch Alkohol wächst nach Müller[173]) bei steigender Temperatur nahezu umgekehrt proportional dem Abs.-Koeffizienten.

Ammoniak als Lösungsmittel. Die in den physikalischen Eigenschaften zutage tretende Analogie des Ammoniaks mit dem Wasser zeigt sich auch darin, daß es im flüssigen Zustande als Lösungsmittel Merkmale aufweist, die denen des Wassers sehr nahe stehen. Untersuchungen über das Lösungsvermögen des NH_3 verdankt man zuerst Gore[174]); seine Beobachtungen sind in neuerer Zeit, namentlich durch Franklin und dessen Mitarbeiter in sehr großem Umfang vervollständigt und ergänzt worden und haben zu recht interessanten Resultaten geführt.

Eine Reihe von Körpern wird von Ammoniak nur unter gleichzeitiger chemischer Veränderung, die später erst geschildert werden wird, aufgelöst, so Jod, Phosphor, Schwefel und eine Reihe von Schwefel- und Halogenverbindungen der Metalloide. Ohne Veränderung bis auf die meistens anzunehmende Vereinigung mit dem Lösungsmittel lösen sich in Ammoniak zahlreiche Säuren (dagegen nicht Oxyde und Hydroxyde von Metallen) und eine große Anzahl von Metallsalzen und von organischen Verbindungen (Franklin und Kraus[175])). Durch Löslichkeit zeichnen sich aus die Nitrate, die Nitrite, die Cyanide, die Cyanate und Rhodanate. Bei den Halogenosalzen fällt die Löslichkeit mit steigendem Atomgewicht des Halogens: die meisten Jodide sind leicht, die Bromide und Chloride sind schwerer löslich, die Fluoride praktisch unlöslich. Unlöslich erwiesen sich u. a. die Sulfate, Sulfite, Carbonate, Phosphate, Arsenate und Oxalate. Unlöslich sind auch zum größten Teil die Sulfide. Daraus ergibt sich, daß man oft in flüssigem NH_3 Fällungsreaktionen beobachten kann, die von den in wäßriger Lösung bekannten stark abweichen; man kann z. B. die Chloride und Sulfide der alkalischen Erden ausfällen. Eine Ähnlichkeit des NH_3 mit dem Wasser zeigt sich in bezug auf die Löslichkeit organischer Verbindungen darin, daß in homologen Reihen organischer Körper die niederen Glieder oft löslich sind, und die Löslichkeit mit Vergrößerung des Moleküls abnimmt. Im übrigen sind die Löslichkeitsverhältnisse der organischen Verbindungen in H_2O und NH_3 ziemlich verschieden. Was die Dampfdruckerniedrigung des Ammoniaks durch aufgelöste Substanzen betrifft, so fanden Franklin und Kraus[176]), daß die molekulare Siedepunktserhöhung etwa 3,4, also etwa so groß wie die des Wassers ist. Auch aus der Verdampfungswärme läßt sich dieselbe Zahl berechnen. Die Zahl der Substanzen, bei denen man nun aus Siedepunktsbestimmungen unabhängig von der Verdünnung einen mit dieser Zahl übereinstimmenden konstanten Wert der Siedekonstante erhalten kann, ist nicht groß: auf der einen Seite scheinen Verbindungen in ammoniakalischer Lösung assoziiert zu sein, ergeben also eine zu hohe Siedekonstante, auf der anderen Seite sinken — und zwar sowohl bei anorganischen Salzen und Säuren, als auch bei verschiedenen organischen Verbindungen — die Werte der Siedekonstante mit zunehmender Verdünnung. Gemäß der Formel:

$$k = \frac{a \cdot dT \cdot M}{b \cdot 100},$$

wo a = Menge des Lösungsmittels in g,
b = Menge des gelösten Körpers in g,
M = Mol-Gewicht des gelösten Körpers,
dT = Temperaturerhöhung,

muß k kleiner werden, wenn b/M, d. h. die Anzahl der gelösten Moleküle größer oder wenn a kleiner wird, d. h. wenn entweder eine Dissoziation des gelösten Stoffes oder eine Vereinigung des NH_3 mit dem gelösten Stoff stattfindet. Daß das Ammoniak gleich dem Wasser in besonderem Grade die Fähigkeit hat, sich mit einer Reihe von Körpern zu verbinden, ist ja bereits erwähnt worden; daß eine solche Vereinigung auch in Ammoniaklösungen stattfinden kann, erscheint selbstverständlich, doch ist der Betrag dieser Vereinigung bisher nicht abzuschätzen. Viel eingehender ist man durch die Arbeiten von Franklin und Kraus[177]), Franklin und Cady[178]), ferner von Goodwin und Thompson[179]) und von Cady[137]) über die andere Erscheinung, über die Dissoziation der gelösten Stoffe in Ammoniak unterrichtet. Das Charakteristische dieser Dissoziation, die elektrolytischer Natur ist und sich daher leicht nachweisen läßt, ist, daß sie nicht nur bei anorganischen Körpern zutage tritt, die auch in wäßriger Lösung als Elektrolyte auftreten, sondern auch bei organischen Verbindungen stattfindet, die teils zum Ammoniak selbst in naher Beziehung stehen, wie z. B. organische Säureamide, teils aber wie Aldehyde ohne jede Beziehung zum Ammoniak sind. Über die Fähigkeit des Ammoniaks, als Ionisierungsmittel zu wirken, läßt sich auf Grund der bisherigen Beobachtungen allgemein sagen, daß seine dissoziierende Kraft im Einklang mit dem geringeren Wert seiner Dielektrizitätskonstante geringer als die des Wassers ist, daß aber die Leitfähigkeiten in NH_3 trotzdem zum Teil größer als in H_2O sind, weil die Wanderungsgeschwindigkeiten in NH_3 größere Werte als in Wasser haben, wie aus folgenden von Franklin und Cady ermittelten Zahlen hervorgeht (der Formel des Salzes in der ersten Spalte folgt in der zweiten die aus der Formel $(u_0 + v_0) 96540 = \lambda_\infty$ berechnete Summe $u_0 + v_0$, in der dritten und vierten die experimentell (bei -34^0) bestimmten Wanderungsgeschwindigkeiten, in der fünften die auf diesem Wege gefundene Summe $u_0 + v_0$, in der letzten das Verhältnis zwischen λ_∞ bei -34^0 in NH_3 und bei 18^0 in H_2O

Salz	$\frac{\lambda_\infty}{96540} = u_0 + v_0$	u_0	v_0	$u_0 + v_0$	
NH_4NO_3	0,00311	0,00133	0,00176	0,00309	2,4
KNO_3	0,00350	0,00175	0,00176	0,00351	2,7
$NaNO_3$	0,00309	0,00131	0,00176	0,00307	2,8
NaCl	0,00313	0,00131	0,00180	0,00311	2,7
NaBr	0,00313	0,00131	0,00176	0,00307	2,7
$AgNO_3$	0,00306	0,00111	0,00176	0,00287	2,5

Was die Überführungszahlen der Ionen betrifft, so wurde bis jetzt experimentell bloß bei NH_4NO_3 die Überführungszahl direkt bestimmt, wobei sich für $\frac{v_0}{u_0 + v_0}$ der Wert 0,58 ergab. Die in der folgenden Tabelle enthaltenen Werte sind aus der vorhergehenden Tabelle berechnet. Die letzte Spalte enthält zum Vergleich die Überführungszahlen in wäßriger Lösung.

Salz	$\frac{v_0}{u_0}$	$\frac{v_0}{u_0 + v_0}$	
NH_4NO_3	1,32	0,570	0,487
KNO_3	1,00	0,501	0,481
$NaNO_3$	1,34	0,574	0.577
NaCl	1,37	0,501	0,596
$NaNO_3$	1,58	0,614	0,522

Was den Grad der Dissoziation betrifft, so erlaubt folgende Zusammenstellung einen Vergleich zwischen dem Wasser und dem Ammoniak. Die Zahlen geben die Volume (in Lit.) an, die erforderlich sind, damit 50 Proz., 75 Proz. und 90 Proz. des Salzes dissoziieren.

		50%	75%	90%			50%	75%	90%
KJ	Wasser	—	0,4	20	NaBr	Wasser	—	—	32
	Ammoniak	80	400	2000		Ammoniak	125	500	2500
KBr	Wasser	—	—	20	NH_4Br	Wasser	—	—	—
	Ammoniak	100	800	4000		Ammoniak	75	700	3500
KNO_3	Wasser	0,5	5	25	$AgNO_3$	Wasser	0,6	5	40
	Ammoniak	200	1200	5000		Ammoniak	125	350	1500

Die Grenzwerte der molekularen Leitfähigkeit, welche bei Wasser im allgemeinen bei einer Verdünnung von 1000 bis 5000 Lit. erreicht werden, werden in NH_3-Lösungen im allgemeinen erst bei 25000 bis 50000 Lit. erreicht.

Folgende Werte mögen zur Orientierung über den Betrag der Leitfähigkeit aus den Zahlenangaben von Franklin und Kraus angeführt werden:

Salz	v	Λ_v	Salz	v	Λ_v
KBr	301,9	210,6	AgJ	212,1	71,06
	932,6	259,5		951,3	122,7
	4099,0	30.85		2881,0	175,2
NH_4Cl	298,9	150,0	AgCN	44,77	20,21
	923,4	208,7		383,4	20,64
	4059,0	264,7		3219,0	21,50
NH_4NO_3	105,1	169,7	$NaNH_2$	27,49	4,923
	471,6	222,4		116,5	12,09
	4325,0	281,4		978,6	35,52

Den direkten Vergleich der Leitfähigkeit in Wasser und in Ammoniak liefern endlich folgende dem Beobachtungsmaterial von Thompson und Goodwin entnommene Zahlen für $AgNO_3$.

v	Λ_{NH_3} bei —16°	Λ_{H_2O} bei +10°
110,0	180	100,0
94,0	176	108,3
78,9	171	107,4
64,0	163	106,4

Die Ionenbeweglichkeit ist also in NH_3 größer, die Ionisation kleiner, als in H_2O.

Von allgemeineren bei der Untersuchung der Leitfähigkeit im NH_3 bis jetzt gefundenen Gesetzmäßigkeiten sei noch erwähnt: erstens, daß der Maximalwert für binäre Salze, die übrigens auch dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorchen, nach Franklin und Kraus zwischen 290 und 340 Einheiten liegt[180]), zweitens, daß bei einigen Schwermetallsalzen, z. B. Cyaniden, die molekulare Leitfähigkeit nach Franklin und Kraus beim Verdünnen erst bis zu einem Minimum fällt und dann wieder steigt[181]), und drittens, daß die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur sich wie in Wasser so ändert, daß sie ein Maximum aufweist (Franklin und Kraus[182])). Auch oberhalb der kritischen Temperatur zeigen Lösungen in NH_3 nach diesen beiden Autoren[182]) und nach Eversheim[183]) noch eine Leitfähigkeit.

Konzentrationsketten in flüssigem Ammoniak sind neuerdings von Cady[184]) untersucht worden und es stellte sich heraus, daß für sie im großen und ganzen dieselben Gesetze wie für wäßrige Lösungen gelten.

Dissoziation des Ammoniaks und seine Synthese aus Stickstoff und Wasserstoff. Schon frühzeitig wurde beobachtet, daß das bei gewöhnlicher Temperatur durchaus beständige Ammoniak bei einer Temperaturerhöhung einem Zerfall in die Elemente anheim zu fallen pflegt. Schon Priestley zeigte, daß NH_3 sowohl unter der Einwirkung des elektrischen Funkens als auch beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zersetzt wird, und dieser Zerfall gab bald darauf Berthollet die Möglichkeit, die Zusammensetzung des NH_3 zu bestimmen. In der folgenden Zeit wurden über den Zerfall des Ammoniaks sowohl unter dem Einfluß von Induktionsfunken als auch von stillen elektrischen Entladungen oder von Wärme verschiedene Beobachtungen gemacht (z. B. von Grove[185]), Buff und Hofmann[186]), Berthelot, Hofmann[187])), wobei als wichtigste die im Jahre 1865 von Deville[188]) gemachte zu betrachten ist, wonach stets, auch nach längerem Durchschlagen elektrischer Funken, eine Spur NH_3 unzersetzt bleibt.

Daß umgekehrt (im Einklang mit dieser letzeren Beobachtung) auch H_2 und N_2 unter dem Einfluß derselben Faktoren zu Ammoniak zusammentreten können, zeigten in den 50er und 60er Jahren des vorigen Jahrhunderts die von Donkin[189]), Morren[190]), Perrot[191]) und Deville (l. c.) angestellten Versuche. Bis in die letzte Zeit hinein blieb es indessen unklar, in welchem Betrage die beiden Reaktionen bei bestimmten Temperaturen erfolgen, und wie sie durch zufällige Gegenwart fremder Körper beeinflußt werden. Daß das letztere der Fall ist, daß namentlich Metalle wie Cu und Fe den durch Wärme erfolgenden Zerfall des NH_3 unterstützen, war schon Berthollet bekannt, doch führten diesbezügliche spätere Beobachtungen wie auch die zahlenmäßigen Angaben über den Zerfall des NH_3 zu vielfachen Widersprüchen. So z. B. folgte der Angabe von Thénard[192]), wonach NH_3 im Porzellanrohr kaum zersetzt wird, die Angabe von Troost und Deville[193]), wonach es darin bei 1100° zu 75,8 Proz. gespalten ist, und noch später die von Ramsay und Young[194]), wonach diese Zersetzung schon bei 500° beginnt und wenig unterhalb 800° vollständig ist.

In neuerer Zeit ist die Frage, was bei einer gegebenen Temperatur aus einem gegebenen Gemisch von N_2, H_2 und NH_3 entsteht, d. h. was für ein Gleichgewicht sich zwischen diesen drei Gasen herstellt, in einer Untersuchung von Haber und van Oordt[195]) behandelt worden. Die beiden Autoren fanden, wie zu erwarten war, daß Stoffe, wie z. B. Fe oder (weniger gut) Ni, welche den Zerfall des NH_3 beschleunigen, auch dessen Bildung aus N_2 und H_2 katalytisch beeinflussen. Haber und van Oordt fanden, daß bei ca. 1020° Ammoniak mit seinen Zerfallsprodukten im Gleichgewicht ist, wenn von 1000 Molen NH_3 999,76 zerfallen sind, so daß die Konstante K des Gleichgewichts $p_N^{1/2} \cdot p_H^{3/2} / p_{NH_3} = K$ sich darnach zu 2706 ergeben würde.

Unter Berücksichtigung der spez. Wärme der reagierenden Gase kann man in bekannter Weise das Gleichgewicht für niedrigere Temperaturen berechnen. Gemäß der positiven Bildungswärme des NH_3 verschiebt sich das Gleichgewicht mit sinkender Temperatur zugunsten des NH_3, K wird immer kleiner. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Zusammensetzung einer im Gleichgewicht befindlichen Mischung von H_2, N_2 und NH_3 bei verschiedenen Temperaturen nach Haber und van Oordt.

t°	Vol. % H_2	Vol. % N_2	Vol. % NH_3
1020	75	25	0,012
927	75	25	0,024
627	74,84	24,95	0,21
327	64,86	22,82	8,72
27	1,12	0,[illegible]7	98,51

Nach zurzeit noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen im Nernstschen Institut scheinen jedoch die von Haber und van Oordt gefundenen NH_3-Ausbeuten wesentlich zu groß zu sein. Nach einer Privatmitteilung von Nernst ergab sich bei zwei von verschiedenen Beobachtern ausgeführten Untersuchungen, daß ein Gemenge von 35 Proz. N_2 und 65 Proz. H_2 bei $t = 1000^0$ ($= 1273^0$ abs.) unter einem Gesamtdruck von 50 Atm. 0,15 Proz. NH_3 liefert. Die Beobachtungen von Haber und van Oordt lassen einen 4 bis 5 mal so hohen Wert berechnen.

Aus einer etwa um die gleiche Zeit wie die Haber-van Oordtsche von Perman[196]) unternommenen Untersuchung folgt, daß die Ammoniakbildung aus N_2 und H_2, falls sie mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufen soll, einer gewissen, wenn auch ganz geringen Quantität Feuchtigkeit bedarf (vgl. auch diesbezügl. Versuche aus neuerer Zeit von Berthelot[197])): bei absolut trockenen Gasen genügt die katalytische Beschleunigung durch Metalle oder Körper mit großer Oberfläche wie Bimsstein nicht. Für den Zerfall des NH_3 fanden Perman und Atkinson[198]), daß die Reaktion monomolekular verläuft.

Die freie Bildungsenergie des NH_3 aus den Elementen wurde von Baur[199]) elektromotorisch gemessen. Es zeigte sich, daß eine Zelle, bestehend aus mit N und H beladenen Pt-Blechen als Elektroden und der sog. Diversschen Flüssigkeit (Lösung von Ammoniumnitrat in Ammoniak), als Elektrolyt bei -10^0 eine Spannung von 0,590 V. besitzt, woraus sich unter Berücksichtigung des Dampfdrucks von Ammoniak in der betr. Diversschen Flüssigkeit (0,32 Atm.) und von reinem Ammoniak (2,76 Atm. bei $-10,5^0$) für letzteres nach der Formel

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi_0}{\pi}$$

$$0,590 = E_0 + \frac{0,0002}{3} \cdot 262,5 \log \frac{2,76}{0,32}$$

die elektromotorische Kraft E_0 zu 0,574 V. berechnet; aus der Formel $E = q + T \cdot \frac{dE}{dT}$ läßt sich hieraus für 0^0 0,604 V. und ferner läßt sich für eine 25 proz. wäßrige NH_3-Lösung mit dem Partialdruck 0,39 Atm. E zu 0,627 V. berechnen.

In relativ guter Übereinstimmung hiermit stehen die von Frenzel[200]) für die Zersetzungsspannung in Ammoniak gefundenen Werte und die Beobachtung von Baur, daß 25 Proz. wäßrige NH_3-Lösungen die Zersetzungsspannungen von 0,625 und 0,629 V. zeigen. Der Vorgang ist also umkehrbar. Es möge schließlich erwähnt werden, daß bei der Elektrolyse von reinem und von konzentriertem wäßrigen NH_3 an den Elektroden N_2 und H_2 im Volumverhältnis 1 : 3 entwickelt werden.

Über die Zerlegung des NH_3 durch kurzwellige Strahlen liegen aus neuerer Zeit Beobachtungen von Warburg und Regener[201]) über die Zersetzung durch stille elektrische Entladungen Untersuchungen von Pohl[202]) vor.

Chemische Umsetzungen des Ammoniaks. Die chemischen Umsetzungen, an denen sich das Ammoniak beteiligt, kann man zweckmäßig in drei Gruppen einteilen: erstens in solche, wo sich das NH_3, ohne seine Zusammensetzung zu ändern, mit anderen Elementen oder Verbindungen additiv so vereinigt, daß es unverändert wieder aus den Verbindungen herausgespalten werden kann; zweitens solche, bei denen primär vielleicht auch eine Addition an das NH_3 stattfindet, wobei aber sekundär das Ammoniakmolekül verändert wird, und drittens in solche, wo das Ammoniakmolekül scheinbar ohne vorhergehende Addition und meist bei höherer Temperatur (also vielleicht nach vorangegangener Dissoziation) ganz zerstört wird, indem ihm entweder unter Freiwerden des N der H oder unter Freiwerden des H der N entzogen wird, oder endlich sowohl der N wie der H in neuartige Verbindungen übergeführt werden.

A) Umsetzungen, bei denen das Ammoniakmolekül ganz zerstört wird. Oxydation des Ammoniaks. Ein Gemenge von Ammoniak und Luft oder von Ammoniak und reinem Sauerstoff verändert sich bei niedriger Temperatur, wenn überhaupt, nur äußerst langsam. Bei Zufuhr von Wärme findet eine merkliche Verbrennung statt, und zwar ist bei Anwendung von Luft eine dauernde Wärmezufuhr nötig, die z. B. nach Hofmann[216]) durch ein kleines Gasflämmchen geliefert werden kann; bei Anwendung von Sauerstoff genügt dagegen eine einmalige Wärmezufuhr: einmal angezündet, brennt das NH_3 im Sauerstoff weiter, und zwar, wie schon Berzelius gefunden hat, mit grünlichgelber Flamme. Die Temperatur dieser Flamme, welche Kalk zum heftigen Glühen und ziemlich dicke Pt-Drähte zum Schmelzen bringt, ist noch nicht bekannt. Beim Durchschlagen des elektrischen Funkens verpufft ein Gemenge von 2 Vol. NH_3 und 1—6 Vol. O_2, beim Ersatz von O durch Luft findet dagegen erst bei fortgesetztem Durchschlagen eine langsame Verbrennung statt (Henry[203])). Die Oxydation von NH_3 kann durch Katalysatoren beschleunigt werden. Als solche wirken z. B. Kupferhydroxyd, Cu, Fe, Ni, bei deren Gegenwart NH_3 durch atmosphärischen O meist in salpetrige Säure übergeht, und besonders Platin, welches nach dieser Richtung schon oft (z. B. von Henry[204]), Döbereiner[205]), Kuhlmann[206]), Schönbein[207]), Kraut[208])) untersucht worden ist, und welches als Schwamm schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur eine Verbrennung des Ammoniaks bewirkt. Neben Platin kennt man auch komplizierter zusammengesetzte Verbindungen, z. B. Bleimanganat, Natriummanganat, Bleipermanganat, Bleichromat u. a. (Tessié du Motay[209]); Schwarz[210]), welche gleich dem Platin eine Bildung von HNO_3 aus H_3N und O veranlassen. Gerade die Möglichkeit, das leicht zugängliche Ammoniak durch Verbrennung mit Hilfe von Kontaktsubstanzen auf relativ einfache Weise in Stickstoffsauerstoffverbindungen und schließlich in Salpetersäure überzuführen, hat in letzter Zeit, wo die Frage nach einer billigen und bequemen Darstellung für HNO_3 zu einer brennenden geworden ist, verschiedene Versuche veranlaßt, diese Reaktionen auch in größerem Maßstabe durchzuführen (vgl. z. B. Ostwald[211]), Farbenfabriken vorm. Bayer & Co.[212])), indessen ist noch nicht genau bekannt, wie günstig die technischen Resultate ausgefallen sind. Von wissenschaftlichen Untersuchungen der neueren Zeit ist besonders bemerkenswert die von Schmidt und Böcker[213]), aus der hervorgeht, daß bei der Oxydation des NH_3 durch O_2 primär wie bei der Oxydation das N_2 NO gebildet wird, das sich erst hinterher weiter oxydiert; es geht also vielleicht der Oxydation eine Spaltung des NH_3 voraus.[214])

Auch durch verschiedene Oxydationsmittel wird NH_3 unter Umständen leicht oxydiert, so als Gas durch glühendes MnO_2, Fe_2O_3 (zu Ammoniumnitrat), in Lösung durch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Chromsäure, Kaliumpermanganat usw. Über die elektrolytische und biochemische Oxydation des NH_3 zu HNO_2 und HNO_3, vgl. diese beiden Säuren.

Einwirkung von Metallen und einigen Metallverbindungen auf Ammoniak. Auf eine Reihe von Metallen, Metalloxyden und Chloriden wirkt NH_3 in der Kälte (zum Teil nur in Gegenwart von Lösungsmitteln) so ein, daß eine additionelle Vereinigung der Komponenten erfolgt. Anders als dieser Vorgang, der erst im folgenden Abschnitt geschildert wird, verläuft die Reaktion, wenn trockenes Ammoniak mit gewissen Metallen und Metallverbindungen bei hoher Temperatur zusammentrifft. Hier findet im allgemeinen eine Umsetzung statt, bei welcher das Ammoniakmolekül vollkommen zerstört wird und bei welcher die Produkte der Umsetzung je nach der Natur der an der Reaktion beteiligten Stoffe verschieden sind:

1. Durch einige Metalle wird bei höherer Temperatur lediglich der Zerfall von NH_3 in seine Bestandteile gefördert. So verhalten sich, wie zum Teil auf S. 65 erwähnt, Au, Pt, Ag, Cu und im wesentlichen Fe.

2. Einige Metalle, so Chrom und Magnesium, weniger leicht Eisen, vereinigen sich mit dem N des H_3N unter Bildung von Nitriden.

3. Von den Metalloxyden und -chloriden liefern einige gleichfalls durch Vereinigung des Metalls mit dem N Nitride, so das Kupfer-, Silber-, Quecksilberoxyd, das Chromchlorid und das Eisenchlorür. Bei andern wird, indem das Ammoniak einfach reduzierend wirkt, Stickstoff und Metall oder die niedrigere Sauerstoffstufe des Metalls gebildet (z. B. beim Kobaltioxyd und Bleisuperoxyd); zuweilen wird auch der Stickstoff durch das überschüssige Metalloxyd, wie dies z. B. bei MnO_2 der Fall ist, zum Stickoxyd oxydiert (vgl. auch oben).

Einwirkung von Metalloiden und einigen Metalloidverbindungen auf das Ammoniak. Abgesehen vom Sauerstoff sind eine Reihe von Metalloiden imstande, direkt mit Ammoniak zu reagieren. Dabei hängt die Richtung, nach der die Umsetzung verläuft, zum Teil von der Temperatur und vom Aggregatzustand des NH_3 ab.

Bor wirkt auf das Ammoniak bei Glühhitze, ähnlich wie einige Metalle, stickstoffentziehend, indem nach der alten Beobachtung von Deville und Wöhler[215]) Borstickstoff entsteht. Umgekehrt wirken Chlor, Brom (nicht aber Jod), ferner Schwefel und Phosphor wasserstoffentziehend: Brom- und Ammoniakgas erzeugen unter Wärmeentwicklung freien N_2 und Ammoniumbromid, indem der primär gebildete Bromwasserstoff sich mit überschüssigem NH_3 verbindet. Ganz ähnlich liefert Chlor Stickstoff und Ammoniumchlorid (Hofmann[216])). Über das Verhalten dieser beiden Halogene zu flüssigem NH_3 weiß man nur, daß Chlor auch bei guter Kühlung sehr heftig einwirkt (Donny und Mareska[217])), dagegen liefert Jod, dessen Verhalten zu gasförmigem NH_3 noch einer näheren Untersuchung bedarf (vgl. bei Jodstickstoff) mit flüssigem Ammoniak die Ammoniakverbindungen desselben Jodstickstoffs (z. B. NH_3NJ_3), welcher auch mit Jod bei Gegenwart von Wasser oder mit Hypojodit entsteht. (Jod ist in NJ_3 anscheinend der positivere Bestandteil, und da nach Abegg[218]) wachsendes Atomgewicht die Betätigung der Kontravalenzen erleichtert (bei den Halogenen sind es die positiven), so wäre vielleicht dadurch die Verschiedenheit zwischen dem Chlor und Brom und dem Jod

zu erklären.) Phosphor sublimiert nach Bineau[219]) im NH_3-Gas, ohne sich zu verändern; wird aber NH_3 mit P-Dämpfen durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen N_2 und Phosphorwasserstoff. Im flüssigen NH_3 löst sich weißer P (roter ist unlöslich) nach Hugot[220]) zu einer braunen Flüssigkeit, aus der sich beim Verdunsten ein brauner Niederschlag von unbekannter Zusammensetzung abscheidet, und nach Stock[221]) wird weißer P durch Behandlung mit flüssigem NH_3 bei einer seinen Schmelzpunkt übersteigendem Temperatur in Phosphorwasserstoff und einen schwarzen Körper verwandelt, der vielleicht P_2NH_2 ist. Schwefeldampf bildet mit NH_3 im glühenden Rohr nach einer alten Beobachtung von Fourcroy N_2 und Schwefelammonium; in flüssigem Ammoniak wird S in Schwefelstickstoff übergeführt. Selen ist ohne Wirkung. Mit glühender Kohle bildet NH_3, wie schon z. B. Kuhlmann[222]), Langlois[223]), Weltzien[224]) fanden, Ammoniumcyanid. Wahrscheinlich geht dessen Bildung eine Spaltung des NH_3 in N_2 und H_2, Vereinigung des C mit H_2 zu Acetylen und endlich Vereinigung dieses letztern mit N_2 zu CNH voraus.

Was die Sauerstoff- und Halogenverbindungen der Metalloide betrifft, so setzen sich die meisten schon bei niederer Temperatur, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, mit NH_3 (vielleicht unter primärer Addition) zu Amido- und Imidoverbindungen um. Manche wirken indessen ähnlich den Metalloxyden und -Chloriden: so liefert Selendioxyd mit NH_3 und zwar erst beim Erhitzen Wasser, Stickstoff und Selen (Michaelis[225])); Jodpentoxyd nach Ditte[226]) gleichfalls bei Erwärmen Wasser, Jod und Stickstoff; Molybdäntrioxyd und -pentachlorid geben nach Uhrlaub[227]) und zwar bei lebhafter Rotglut Molybdännitrid; Niobsäure und Ammoniak bei Weißglut Niobnitrid, welches auch aus Nioboxychlorid und Ammoniak entsteht (vgl. z. B. Deville[228]) und Joly[229])).

Mit Chlormonoxyd verpufft NH_3, unter Bildung von viel freiem Chlor; mit Stickoxydul kann es, wie auf S. 46 erwähnt, beim Erhitzen zu N oxydiert werden, bei Gegenwart von Na hingegen liefert es das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure. Durch den elektrischen Funken, der das N_2O in N_2 und O_2 zersetzt, verpufft NH_3 natürlich bei Gegenwart von Stickoxydul unter Bildung von Wasser und, wenn N_2O im Überschuß vorhanden ist, unter Bildung von N-O-Verbindungen (Henry[203]), Bischof[230])). Mit Stickoxyd findet bei niedriger Temperatur eine sehr langsame, bei höherer, wie auf S. 46 geschildert, eine schnellere Umsetzung statt; sehr schnell auch wird NH_3, wie schon Gay-Lussac, Dulong, dann Subeiran[231]) beobachtet haben, von NO_2 oxydiert, wobei hauptsächlich N und NO entstehen. Auch bei sehr tiefen Temperaturen ist nach kürzlich gemachten Beobachtungen von Besson und Rosset[232]) die Reaktion noch eine sehr heftige.

B) Umsetzungen, die auf einer Addition des Ammoniakmoleküls beruhen, sind in großer Anzahl bekannt, indem sich Ammoniak mehr oder weniger leicht mit Wasser, Säuren, Metallhydroxyden, Metallsalzen und endlich mit einigen Metallen vereinigen kann. Die Ansichten über den Aufbau dieser Ammoniakverbindungen haben im Laufe der Zeit manchen Wechsel erfahren. Im Lichte der Valenzlehre bestand die Schwierigkeit ihrer strukturellen Deutung vor allem darin, daß sie nicht mit Hilfe des im Ammoniak anzunehmenden dreiwertigen Zustandes des Stickstoffs erklärt werden konnten. Man behalf sich daher bei der am längsten bekannten Klasse dieser Körper, bei den Ammoniaksalzen, zunächst mit der Annahme, daß man es mit Molekular-

verbindungen zwischen NH_3 und der Säure zu tun habe, und erst als sich diese Ansicht aus verschiedenen Gründen als undurchführbar erwies, griff man zu der Hypothese einer Valenzvermehrung des Stickstoffs im Ammoniak um zwei Valenzeinheiten: diese Annahme, nach der ein Salz NH_4X in folgender

Weise

$$\begin{array}{ccc} H & & H \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & N - X & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ H & & H \end{array}$$

aufgefaßt werden muß, nach der es also ähnlich wie ein Metallsalz (z. B. Alkalizalz) aus dem metallähnlichen Ammoniumteil NH_4, in dem die vier H-Atome gleichmäßig an N gebunden sind, und dem Säurerest X besteht, hat in dem engbegrenzten Gebiet der Salze des Ammoniaks und auch im Bereiche verschiedener Umsetzungen auf organischem Gebiet (vor allem bei der Alkylierung des NH_3) sich als eine Annahme erwiesen, durch welche eine durchaus befriedigende Erklärung und bequeme Übersicht der Tatsachen gegeben werden kann. Sie dürfte auch heute noch eine sehr große Anzahl von Anhängern haben. Ihre schwache Seite besteht darin, daß sie zu wenig allgemein ist, indem sie auf die Additionsprodukte von Ammoniak an Metallsalze nicht angewendet werden kann: es hat sich nämlich gezeigt, daß eine analoge Zugrundelegung des fünfwertigen Stickstoffatoms in den Metallammoniakverbindungen

$$\left(\text{z. B. gemäß der Formel } Pt\begin{matrix} \diagup \overset{v}{N}H_3-\overset{v}{N}H_3-Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}\right)$$

sich nicht konsequent durchführen läßt, und daß das Verhalten dieser Verbindungen auf dieser Grundlage nicht erschöpfend dargestellt wird; es drang vielmehr allmählich die Ansicht durch, daß man in diesen Metallammoniakverbindungen am besten nach Art der Hydrate eine Bindung der einzelnen Ammoniakmoleküle an das Zentralmetallatom $\left(\begin{matrix} NH_3 \\ NH_3 \end{matrix} \vdots PtCl_2\right)$ anzunehmen hätte. Wollte man also für beide Klassen von Verbindungen, die Salze und Ammoniakate, eine gemeinsame theoretische Grundlage finden (wofür natürlich kein Zwang vorliegt), so mußte von der Annahme der Fünfwertigkeit des Stickstoffs auch in den Ammoniumsalzen Abstand genommen werden, und dieser Schritt ist in neuerer Zeit von Werner[233]) gemacht worden. Die Wernersche Auffassung beruht auf der für alle Elemente mehr oder weniger geltenden Annahme, daß dieselben unter Umständen die für sie im allgemeinen charakteristische Anzahl von Valenzen durch Betätigung sogenannter Nebenvalenzen vermehren können; im allgemeinen drücken die Nebenvalenzen gegenüber den andern (Hauptvalenzen) eine etwas schwächere Bindungsart aus, die Summe der beiden kann eine gewisse Grenzzahl (Koordinationszahl), augenscheinlich wegen räumlicher Verhältnisse, nicht überschreiten.

Die Anwendung der Hypothese auf den Stickstoff und seine Verbindungen ergibt nun, daß man zu einer befriedigenden Erklärung der soeben geschilderten Verhältnisse kommt, wenn man annimmt, daß das Stickstoffatom, welches für gewöhnlich drei Hauptvalenzen betätigt, unter Umständen noch eine vierte Nebenvalenz betätigen kann; und daraus ergibt sich für die Auffassung der Ammoniumsalze und Metallammoniakate eine gemeinsame Grundlage, die z. B. in den folgenden analogen Formeln

$$H_3N \cdots\cdots H \cdot X \text{ und } \begin{matrix} H_3N \\ H_3N \end{matrix} \rangle PtCl_2$$

ihren Ausdruck findet.

Im Sinne der Abeggschen[218]) Auffassung der Valenzkräfte sind Werners Ansichten so zu modifizieren, daß im NH_3 die drei H-Atome durch drei (negative) Normalvalenzen des N gebunden sind, das vierte H-Atom sättigt mit Hilfe seiner eigenen (negativen) Kontravalenz eine (positive) Kontravalenz des N ab, während es mit Hilfe seiner (positiven) Hauptvalenz den Säurerest bindet. Die Fähigkeit, sowohl der Ammoniumsalze als auch der anderen Additionsprodukte des NH_3, das Ammoniak mehr oder weniger leicht aus dem molekularen Verband wieder herauszugeben, steht mit dem von Abegg angenommenen Unterschied zwischen Kontra- und Normalvalenzen ebenso im Einklang wie mit Werners Auffassung der Haupt- und Nebenvalenzen und es eignet sich die Vierwertigkeitstheorie, wie man kurz die neue Auffassung bezeichnen kann, vor allem im Bereich der anorganischen Ammoniakderivate als sehr gute Grundlage für deren einheitliche Systematik. Ihre Anwendung auf organische Verbindungen wird beim Abschnitt „Alkylierung" kurz geschildert werden.

1. Verhalten des Ammoniaks in wäßriger Lösung. Die Frage, was gebildet wird, wenn man Ammoniak mit mehr oder weniger Wasser zusammenbringt, ist wiederholt (namentlich in den letzten Jahren) untersucht worden, indessen ist es bis heute noch nicht gelungen, einen ganz klaren Einblick in die Verhältnisse zu gewinnen. Daß es sich beim Zusammenbringen von Ammoniak und Wasser nicht lediglich um die Absorption eines Gases, sondern auch um eine chemische Reaktion handeln muß, ist schon von vornherein aus der Abweichung vom Henryschen Absorptionsgesetz, aus den basischen Eigenschaften, die das Wasser nach dem Auflösen von Ammoniak annimmt, und aus der großen Differenz zwischen der Lösungswärme (rund 8400 cal) und der Kondensationswärme (5000 cal) des Ammoniaks ersichtlich: die Differenz dieser beiden Zahlen (rund 3400 cal) repräsentiert die Mischungswärme eines Mol NH_3 mit Wasser und diese ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, größer als die Mischungswärme des NH_3 mit solchen indifferenten Flüssigkeiten, von denen es ohne chemische Veränderung aufgenommen wird.

Für diese chemische Veränderung des NH_3 in Wasser ist im Sinne der Fünfwertigkeitstheorie des Stickstoffs vor allem zu erwarten, daß sich NH_3 mit Wasser infolge einer ihrer Größe nach unbekannten Additionstendenz zum Ammoniumhydroxyd NH_4OH vereinigen wird, welches je nach seiner größeren oder geringeren Stärke als Base in die beiden Ionen $NH_4^{\cdot}$ und OH' dissoziieren wird, so daß sich die zwei voneinander abhängigen Gleichgewichte

$$1)\ NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH \qquad 2)\ NH_4OH \rightleftarrows NH_4^{\cdot} + OH'$$

ergeben; diese Annahme der Existenz eines Ammoniumhydroxyds in Wasser war auch die bis vor kurzem allgemein verbreitete.

Im Sinne der Wernerschen Theorie ist hingegen lediglich zu erwarten, daß sich NH_3 mit Hilfe seiner Nebenvalenz an das H-Ion des Wassers addieren wird, was wegen der Störung des Gleichgewichts zwischen den $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen des Wassers zu einer weiterer Dissoziation des letzteren so lange führen muß, bis die Menge der $H^{\cdot}$-Ionen den beiden Gleichgewichten

$$1)\ NH_3 + H^{\cdot} \rightleftarrows NH_4^{\cdot} \qquad 2)\ H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O.$$

genügen wird.

Im Sinne der ersten Auffassung kann also von einer Stärke des Ammoniaks als Base im gewöhnlichen Sinne gesprochen werden, im Sinne der zweiten eigentlich nicht, denn es handelt sich hier um die Tendenz des Ammoniaks, genau so als Neutralteil in das Komplexion NH_4· einzugehen, wie es sich mit Metallionen zu Ammoniakkationen $(NH_3)_nMe$· vereinigt; wie die letzteren, so wird auch Wasserstoff durch Hinzutritt von Ammoniak verstärkt. Die Möglichkeit, daß H· in Lösung ähnlich den Metallen mehr als ein Molekül NH_3 komplex addiert, ist prinzipiell natürlich nicht von der Hand zu weisen, um so weniger als, wie im Abschnitt „Ammoniumsalze" gezeigt wird, feste Ammoniumsalze von der Formel $(NH_3)_nHX$ bekannt sind.

Unabhängig von beiden Auffassungen besteht noch die Möglichkeit, 1. daß ein Teil der NH_3-Moleküle mit Wasser zu Ammoniakhydraten $(NH_3)_n(H_2O)_m$ zusammentritt und 2. daß ein Teil der elektrolytischen Dissoziation in die Kationen H· und Anionen NH_2' (resp. NH'' und N''') erleidet, die man in geringem Betrage im flüssigen Ammoniak annehmen muß. Als experimentell bewiesen kann nun von allen diesen Möglichkeiten für wäßrige Ammoniaklösungen nur dreierlei gelten: 1. daß sich wäßriges Ammoniak wie eine schwache Base mit geringer OH'-Ionenkonzentration verhält, 2. daß es neben den OH'-Ionen dieselben NH_4·-Ionen enthält, die auch in Lösungen von Ammoniumsalzen vorhanden sind, und 3. daß es freie NH_3-Moleküle (deren Konzentration mit der Temperatur wächst) und daneben irgendwie hydratisiertes Ammoniak enthält. Welchen Betrag der Gesamtmenge des Ammoniaks die freien NH_3-Moleküle ausmachen, in welcher Form der hydratisierte Teil vorliegt, ob und in welchem Betrag die Eigendissoziation des Ammoniaks in wäßriger Lösung eintritt, das sind Fragen, die experimentell bis jetzt nicht beantwortet werden konnten.

NH_4·- und OH'-Ionen in wäßrigem Ammoniak. Daß das Ammoniak in wäßriger Lösung eine schwache Base darstellt, folgt aus einer ganzen Reihe zum Teil schon lange bekannter Tatsachen: 1. die Neutralisationswärme mit Säuren ist um ca. 1500 cal kleiner als für Kalium- und Natriumhydroxyd; 2. mit Phenolphtalein läßt sich NH_3, wie alle schwachen Basen, nicht titrieren; 3. die Beeinflussung der Verseifungsgeschwindigkeit von Estern (z. B. Äthylacetat) ist nach Arrhenius[234]) bedeutend (ca. 40 mal) kleiner als durch Natriumhydroxyd; 4. die Leitfähigkeit wäßriger Ammoniaklösungen ist eine geringe. Über die Leitfähigkeit wäßriger Ammoniaklösungen liegen Messungen vor von Bredig[235]), Kohlrausch[236]) und Goldschmidt.[237]) Die Messungen von Bredig beziehen sich nur auf verdünntere, die von Kohlrausch und Goldschmidt auch auf konzentrierte Lösungen. In der folgenden Tabelle I sind die Resultate von Kohlrausch, in Tabelle II die von

Tabelle I.

$1000\,\eta$	$10^4\varkappa$	$\varLambda$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)$
0,059	2,51	4,25	0,0246
0,234	4,92	2,103	—
0,467	6,57	1,408	231
0,933	8,67	0,929	238
2,307	10,95	0,475	250
4,55	10,38	0,228	262
8,87	6,32	0,0713	301
16,01	1,93	0,0121	—

Tabelle II.

$1000\,\eta$	$10^4\varkappa$	$\varLambda$
0,125	4,250	3,4
0,0625	2,956	4,73
0,0312	2,081	6,67
0,0156	1,469	9,46
0,0078	1,046	13,42
0,0039	0,741	19,01

Bredig, in Tabelle III die von Goldschmidt angegeben, wobei 1000 η die Normalität, $\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit (in reziproken Ohm), Λ die äquivalente Leitfähigkeit bedeutet. Die Messungen von Kohlrausch sind bei 18°, die der beiden anderen Autoren bei 25° ausgeführt.

Tabelle III.

1000 η	$10^4\varkappa$	1000 η	$10^4\varkappa$
0,0109	1,220	1,081	10,57
0,0219	1,730	1,586	11,77
0,0553	2,718	2,190	12,70
0,1107	3,843	2,955	12,96
0,3148	6,339	3,521	12,91
0.541	7,882	4,720	12,18
0,666	8,776	7,930	8,703
0,817	9,510	9,204	7,910
0,953	10,02	12,89	4,323

Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Konzentration die spezifische Leitfähigkeit des NH_3 wie bei manchen anderen Verbindungen erst steigt, dann ein Maximum erreicht und wieder fällt, so daß z. B. eine 0,1 bis 0,2 norm. Lösung durch Auflösen von weiteren ca. 13 Molen NH_3 ihre Leitfähigkeit nicht ändert.

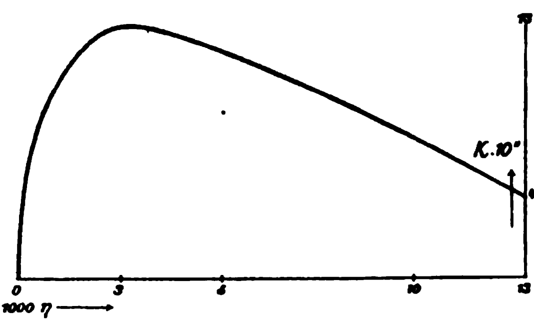


Fig. 1.

Einen der Faktoren, die diesen Rückgang der Leitfähigkeit bedingen, konnte Goldschmidt in der durch Auflösen des NH_3 zunehmenden Viskosität des Wassers (die Zunahme beträgt ca. 3 Proz. pro Grammolekül im Liter; vergl. auch die Angaben von Kanitz[236]) über die Viskosität), also auch in der verminderten Beweglichkeit der Ionen erkennen: die Leitfähigkeit von Salzen, bei denen keine chemische Einwirkung auf NH_3 anzunehmen ist, vermindert sich in der Tat auf Zusatz von NH_3, und zwar um 2—3 Proz. pro Mol NH_3 im Liter.

Die Kationen, die neben den Hydroxylanionen die Stromleitung in wäßrigen Ammoniaklösungen besorgen, sind im wesentlichen, wenigstens in verdünnten Lösungen, dieselben Ammoniumionen $NH_4^{\cdot}$, die auch in Lösungen von Salzen des Ammoniaks angenommen werden. Dies läßt sich indirekt dadurch zeigen, daß die Dissoziation von wäßrigem Ammoniak nicht nur durch Zusatz von OH'-Ionen, sondern auch von $NH_4^{\cdot}$-Ionen zurückgedrängt wird, wie

qualitativ aus einer Reihe chemischer Erscheinungen schon bekannt war und wie quantitativ Goldschmidt durch Leitfähigkeitsmessungen, wenigstens für verdünnte Lösungen, prüfen konnte. Für sehr konzentrierte Lösungen ist übrigens der Beweis noch nicht erbracht worden, und es erscheint nicht unwahrscheinlich, daß bei größerer Konzentration neben NH_4·-Ionen auch die bereits erwähnten Ionen $(NH_3)_n \cdot H$· vorhanden sind.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des NH_4·-Ions ist nach Bredig 70,4 bei 25°, nach Kohlrausch 64 bei 18°, woraus sich für $NH_4 \cdot OH'$ der Wert $\Lambda_\infty = 271$ ergibt. Unter der Annahme, daß nur NH_4· und OH'-Ionen in wäßriger Lösung vorhanden sind, kann man hieraus berechnen, daß vom gesamten Ammoniak in einer n/100-Lösung ungefähr 4 %, in einer n/10 etwas über 1 %, in einer n/1-Lösung 3 bis 4 ‰ in ionisierter Form vorhanden sind. Man kann ferner, an der Ammoniumhydroxydhypothese festhaltend, und unter der Annahme, daß alles nicht als NH_4· vorhandene Ammoniak als NH_4OH vorhanden ist, die „scheinbare" Affinitätskonstante dieser Base berechnen und findet hierbei für ganz verdünnte Lösungen den ganz gut stimmenden Wert $18 \cdot 10^{-6}$, von der Normalität 0,2 ab wächst aber die Konstante schnell mit der Konzentration (Goldschmidt). Im Gegensatz zu dieser Schwäche des Ammoniaks als Base steht scheinbar die Tatsache, daß seine Salze sich so verhalten, als läge ihnen eine starke Base zugrunde. Im Sinne der Fünfwertigkeitstheorie bedeutet das, daß in den Gleichgewichtsgleichungen

$$1.\ [NH_3][H_2O] = k[NH_4OH], \quad 2.\ [NH_4OH] = k_1 [NH_4^\cdot][OH']$$

k einen großen, k_1 einen sehr kleinen Wert hat, NH_4OH wegen seines weitgehenden Zerfalls nur in geringer Menge vorhanden, in Wirklichkeit also eine sehr starke Base ist. Im Sinne der Vierwertigkeitstheorie bedeutet das, daß in den Gleichgewichtsgleichungen

$$1.\ [NH_4^\cdot] = k[NH_3][H^\cdot], \quad 2.\ [H^\cdot][OH'] = k_w$$

k einen relativ hohen Wert hat, die Additionstendenz von NH_3 an H· eine große ist, und nur wegen der geringen Dissoziationskonstante k_w des Wassers solange keine Säure zugegen ist, nicht befriedigt werden kann.

Freies NH_3 in wäßriger Lösung. Die Tensionen des NH_3 in wäßriger Lösung sind in den Tabellen auf Seite 59 und 60 mitgeteilt worden. Entsprechend seiner nicht unbedeutenden Tension kann man einen Teil des NH_3 aus wäßriger Lösung durch organische indifferente Flüssigkeiten ausschütteln: bei Versuchen mit Chloroform fanden Hantzsch und Sebaldt[239]), daß bei 25° das NH_3 zwischen Wasser und $CHCl_3$ sich so verteilt, daß die Menge des in Wasser gelösten nicht in Form von NH_4·-Ionen (also in Form von freien und hydratisierten NH_3-Molekülen) enthaltenen Ammoniaks sich zu der in einer gleichen Menge Chloroform gelösten, unabhängig von der Konzentration, wie 25,1 zu 1 verhält. Welchen Bruchteil auch die freien NH_3-Moleküle in Wasser ausmachen, es wäre entsprechend der Tatsache, daß die dissoziierte Menge des Ammoniaks durch Zusatz sowohl von OH'- wie auch von NH_4·-Ionen verringert wird, zu erwarten gewesen, daß auch die Anzahl der freien Moleküle NH_3 vergrößert, d. h. die Tension des NH_3 gesteigert wird. Diesbezügliche Untersuchungen (Gaus[154])) zeigten auffallenderweise, und es fehlt noch ganz an einer Erklärung dafür, daß die Tension des NH_3 wohl durch Vermehrung von OH'-Ionen, nicht aber von NH_4·-Ionen gesteigert wird, und Hantzsch und Sebaldt konnte dasselbe für die Verteilung des NH_3 zwischen Wasser und Chloroform nachweisen. Ferner fanden diese beiden Forscher,

daß die Verteilung des Ammoniaks zwischen Wasser und Chloroform von der Temperatur beeinflußt wird, und zwar beträgt der Temperaturkoeffizient —0,74, d. h. bei höherer Temperatur wird mehr in Chloroform, bei niedrigerer mehr in Wasser gelöst (bei $+2^0$ bekommt man z. B. für die Verteilung nicht das Verhältnis 25,1 : 1, sondern 38,53 : 1). Diese Verschiebung mit der Temperatur (die bei einer Reihe von substituierten organischen Ammoniakderivaten noch größer ist) führt zu dem Schluß, 1. daß die Lösungswärme des Ammoniaks in Wasser größer sein muß als in dem indifferenten Chloroform, und 2. daß sie mit steigender Temperatur abnehmen muß. Dieses führt wiederum zu der Annahme, daß es sich beim Lösen von Ammoniak in Wasser um einen mit sinkender Temperatur zunehmenden, mit steigender Temperatur zurückgehenden Vorgang handeln muß, d. h. daß das NH_3 in der Tat zum Teil hydratisiert wird, und zwar wie ein Vergleich mit substituierten organischen Ammoniakderivaten und das analoge Verhalten verschiedener anderer Verbindungen wahrscheinlich macht, nicht zum Ammoniumhydroxyd NH_4OH, sondern zu irgendwelchen Hydraten $(NH_3)_n(H_2O)_m$ von unbekannter Zusammensetzung. Gestützt wird diese Annahme der Hydratation durch Versuche, die von Abegg und Riesenfeld[156] über die Beeinflussung der Ammoniaktension in wäßriger Lösung durch Neutralsalze und Neutralstoffe angestellt worden sind. Es scheint nämlich daraus hervorzugehen, daß, abgesehen von Fällen, bei denen eine chemische Wechselwirkung zwischen NH_3 und dem Salz (Komplexbildung) anzunehmen ist, die Ammoniaktension durch solche Zusätze vor allem gesteigert wird, die selbst eine Neigung zur Hydratation zeigen. (Indessen möge erwähnt werden, daß gegen eine wenigstens im größeren Umfange anzunehmende Hydratation des Ammoniaks die Dampfdruckmessungen von Perman[155]) sprechen, aus denen hervorgeht, daß die Dampfdruckerniedrigung des Wassers durch Ammoniak ziemlich genau dem Raoultschen Gesetz folgt.)

Die Verteilung von Ammoniak zwischen Wasser und einem abgeschlossenen Luftvolumen ist nach Hantzsch und Sebaldt eine derartige, daß z. B. 1 Liter $^1/_8$ n-Lösung (mit 2,125 g NH_3) beim Schütteln an 1 Liter Luft 0,00136 g NH_3 abgibt. Die Verdunstung des Ammoniaks aus wäßriger Lösung an freier Luft ist in Übereinstimmung hiermit eine ziemlich langsame (über die Geschwindigkeit des Entweichens von Ammoniak beim Durchleiten von Luft durch seine Lösungen vgl. die Untersuchungen von Perman[240])), sie kann aber durch Temperaturerhöhung und Zusatz von OH'-Ionen beschleunigt werden und hierdurch ist die Möglichkeit einer schnellen, analytischen Bestimmung des Ammoniaks bei Gegenwart anderer Basen gegeben: die Lösung von Ammoniak oder eines Ammoniaksalzes wird auf Zusatz von Alkali destilliert und das Ammoniak im Destillat (am besten maßanalytisch) bestimmt. [Bezüglich des qualitativen Nachweises von Ammoniak möge hier eingeschaltet werden, daß das NH_4·-Ion ähnlich dem Kaliumion, das schwer lösliche Ammoniumchloroplatinat und Ammoniumhydrotartrat (vgl. bei Ammoniumsalzen) liefert, und daß die allerempfindlichste Reaktion des Ammoniaks die mit Quecksilbersalzen (vgl. Neßlers Reagens bei Hg) ist.]

Was die Existenz der durch Eigendissoziation der NH_3-Moleküle zu erwartenden Ionen (im einfachsten Falle H· und NH_2') betrifft, so ist eine solche prinzipiell natürlich als durchaus möglich anzunehmen; daß sie aber nur eine sehr geringe sein kann, folgt schon daraus, daß neben OH'-Ionen von der Konzentration, wie sie in wäßrigen Ammoniaklösungen vorhanden sind, H·-

Ionen nur in äußerst geringer Menge existieren können (vgl. darüber auch Frenzel[241]) und Knorr[242])). Ein Mittel, diese Dissoziation sicher nachzuweisen oder gar zu messen, hat man bis jetzt noch nicht.

2. Über das Ammonium. Die Frage, ob das metallähnliche Ammonium für sich existieren, d. h. ob sich Ammoniak mit nichtionisiertem Wasserstoff ähnlich verbinden kann, wie es sich wahrscheinlich mit einigen Metallen (vgl. den betreffenden folgenden Abschnitt) verbindet, ist namentlich bei der Ähnlichkeit, welche zwischen dem Ammonium und den Alkalimetallen in ihren Salzverbindungen existiert, von erheblichem Interesse, und eine Lösung dieser Frage ist daher verschiedentlich versucht worden. Über den heutigen Stand der Frage läßt sich kurz sagen, daß die Versuche, das Ammonium $NH_4\cdot$ als solches zu isolieren oder wenigstens seine vorübergehende Existenz nachzuweisen, sämtlich zu einem negativen Ergebnis geführt haben: weder durch Elektrolyse von Jodammonium in flüssigem Ammoniak bei —95° (Ruff[243])), noch von Chlorammonium in flüssigem Ammoniak bei —60° bis —80° (Moissan[244])), noch bei der Umsetzung von Chlorammonium mit Calciumammoniak $Ca(NH_3)_2$ oder Lithiumammoniak $Li(NH_3)_2$ (Moissan[245])) bei ebenso tiefer Temperatur, noch endlich bei der Einwirkung von H_2S auf diese beiden Metallammoniakverbindungen (Moissan[246])), konnte NH_4 isoliert werden. Es wurden stets nur NH_3 und H_2, und zwar in einer Menge erhalten, wie sie dem Verhältnis im NH_4 entspricht. Es erscheint indessen nicht unwahrscheinlich, daß das Ammonium wenigstens in Verbindung mit Quecksilber als Amalgam zu existieren vermag: dieses Ammoniumamalgam, welches man bei der Elektrolyse von wäßrigem Ammoniak oder wäßrigen Ammoniaksalzlösungen mit Hg als Kathode oder durch Umsetzung von Ammoniumsalzen mit Alkaliamalgamen in Form einer schwammigen, unbeständigen, leicht in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfallenden Masse schon früh erhalten hat (Berzelius[247]), Seebeck[248]), Davy[249]), Gay-Lussac und Thénard[250])) wurde von Anfang an als Analogon der Alkaliamalgame aufgefaßt, und es wurden daher in der späteren Zeit eine Reihe von Untersuchungen zum Zwecke der Befestigung dieser Analogie ausgeführt (z. B. von Landolt[251]), Le Blanc[252]), Pocklington[253]) u. a.). Erst Coehn[254]) gelang es aber vor mehreren Jahren zu zeigen, daß die Annahme einer Verbindung zwischen Hg und einem metallähnlichen Körper im Ammoniumamalgam deshalb eine große Berechtigung hat, weil dieses Ammoniumamalgam bei niedriger Temperatur, bei der es haltbar ist, aus Metallsalzlösungen Metalle niederzuschlagen imstande ist, auch solche, die durch Wasserstoff allein nicht reduzierbar sind. Allerdings glaubt Moissan[255]), welcher übrigens das Ammoniumamalgam durch Umsetzung von Natriumamalgam und Jodammonium in flüssigem Ammoniak als einen bei —80° festen Metallklumpen erhielt, der sich erst bei —30° anfängt aufzublähen, daß sein Verhalten auch durch die Annahme eines ammoniakalischen Quecksilberhydrids gut erklärt werden kann. Erwähnt sei noch, daß ganz kürzlich von Coehn[256]) die Beobachtung gemacht worden ist, daß beim Zerfall des elektrolytisch dargestelten Ammoniumamalgams die Luft über demselben leitend wird.

Über die Salze des Ammoniums s. den betr. Abschnitt.

3. Addition von Ammoniak und Stickstoffbasen an Metallverbindungen. Additionelle Verbindungen, welche das Ammoniak ähnlich dem Wasser mit einer Reihe von Metallderivaten bildet, und die man schon seit sehr

langer Zeit kennt, pflegt man in neuerer Zeit unter Nachahmung des Wortes Hydrate als Ammoniakate zu bezeichnen; zum Teil sind diese Verbindungen in festem Zustande isoliert worden, zum Teil läßt sich ihre Existenz bloß in wäßriger Lösung nachweisen. Die festen Ammoniakate können entweder auf trockenem Wege durch Einwirkung von (gasförmigem und flüssigem) NH_3 auf das betreffende Metallderivat oder auf nassem Wege durch Auskristallisieren des betreffenden Ammoniakats aus ammoniakhaltiger Lösung erhalten werden. Ob in einer Lösung, welche ein Metallsalz und Ammoniak enthält, die beiden Körper sich überhaupt miteinander verbinden, kann ähnlich wie bei anderen komplexen Verbindungen qualitativ aus Änderungen im Gesamtverhalten der Komponenten (Änderungen der Löslichkeit, des NH_3-Partialdrucks, Abweichungen in chemischen Reaktionen), aus Beobachtungen über das Verhalten beim Durchgang des elektrischen Stromes, aus der Veränderung des Dampfdrucks des Lösungsmittels (die bei einer partiellen oder totalen Vereinigung eine andere ist als beim Nichteintreten einer Vereinigung) usw. geschlossen werden. Das quantitative Verfolgen einiger dieser Erscheinungen, zu dem sich noch die von Bodländer eingeführte Bestimmung der Konzentration von Metallionen auf Grund von Potentialmessungen gesellt, gibt in sehr vielen Fällen ein Mittel an die Hand, um die Zusammensetzung der sich in Lösungen bildenden NH_3-haltigen Komplexe und den Grad ihres Zerfalls zu bestimmen; das letztere liefert wiederum ein Maß für die Beurteilung der Kraft, mit welcher das NH_3 in dem Komplex festgehalten wird. Derartige Untersuchungen sind in neuerer Zeit von Reychler[257]), Konowalow[258]), Gaus[259]), Bodländer[260]), Bodländer und Fittig[261]), Dawson und MacCrae[262]), Abegg und Riesenfeld[263]), Euler[264]), Locke und Forssall[265]), Whitney und Melcher[266]) und Bonsdorff[267]) ausgeführt worden. Für feste Ammoniakate wird ein solches Maß der Festigkeit der Bindung durch die Ammoniaktensionen, die zuerst wohl im Jahre 1868 von Isambert[267a]) und später von verschiedenen anderen Forschern gemessen worden sind, oder durch die Bestimmung der Bildungswärmen (vgl. z. B. Matignon[268])) gegeben. In festem Zustand ist die Zusammensetzung der Ammoniakate sehr mannigfach: ein und dasselbe Metall kann je nach der Natur des mit ihm verbundenen Säurerestes, oft auch bei demselben Säurerest, eine Reihe von Ammoniakadditionsprodukten bilden, in denen die Anzahl der NH_3-Moleküle oft eine recht große und wechselnde ist, z. B. $AlCl_3 \cdot 9NH_3$, $AlCl_3 \cdot 6NH_3$, $AlCl_3 \cdot 5NH_3$, $AlCl_3 \cdot 3NH_3$, $AlCl_3 \cdot NH_3$; $LiCl \cdot 4NH_3$, $LiCl \cdot 3NH_3$, $LiCl \cdot 2NH_3$, $LiCl \cdot NH_3$. Eine für Salze eines bestimmten Metalls allgemein charakteristische Anzahl von NH_3-Molekülen läßt sich überhaupt nicht angeben, solange es sich um feste Ammoniakate handelt. Anders liegt die Sache bei Lösungen: soweit bis jetzt untersucht, ist die in nicht zu konzentrierter Lösung mit dem Metallsalz sich verbindende Anzahl von NH_3-Molekülen ohne Rücksicht auf den anionischen Teil oder die Konzentrationsverhältnisse, eine ganz bestimmte oder es herrscht doch ein bestimmter Typus besonders vor (eine Ausnahme scheint nach Bonsdorff das Kupfer in seinen Hydroxydlösungen zu machen, und es ist auch wohl zu erwarten, daß die Zusammensetzung sich als abhängig von der Temperatur erweisen wird) und wegen dieser Konstanz der Zusammensetzung besitzt die Untersuchung der komplexen Ammoniakate in Lösung ein besonderes Interesse. Sie besitzt es auch aus dem Grunde, weil nur in Lösung festgestellt werden kann, mit welchem Teil

eines Salzes, ob mit dem kationischen oder mit dem anionischen das NH_3 verbunden ist. Man kann auf Grund der bisherigen Erfahrungen die Metalle in dieser Beziehung im großen und ganzen in zwei Gruppen einteilen. Die Metalle aus den ersten sieben Gruppen des periodischen Systems, ferner Fe und Ni aus der achten Gruppe, welche alle in Wasser dissoziierbare Salze und ebenso merklich dissoziierbare Hydroxyde liefern, reagieren mit Ammoniak in wäßriger Lösung stets so, daß sich ein ammoniakhaltiges Kation bildet. Dieses hat bei Ag und Cu die Zusammensetzung $Me(NH_3)_2$, bei Zn, Cd, Ni, Cu die Zusammensetzung $Me(NH_3)_4$; bei anderen Metallen fehlen noch diesbezügliche Messungen. Was die Tendenz der Metallionen sich mit NH_3 zu verbinden betrifft, so scheint sie im allgemeinen mit zunehmender Elektroaffinität abzunehmen, wenn auch zuweilen Ausnahmen vorkommen (vgl. z. B. weiter unten Zn und Cd): so scheint sich von den Alkalimetallen K gar nicht, Na ein wenig, Li schon viel mehr mit NH_3 zu vereinigen; analog ist in der Erdalkalireihe die Neigung beim Ba und Sr kaum vorhanden, beim Ca schon deutlich. Für die Metalle Ag, Cu, Zn, Cd ist die Beständigkeit der Ammoniakkomplexe, die in der Konstante $K = \frac{[Me][NH_3]^n}{[Me(NH_3)_n]}$ ihren zahlenmäßigen Ausdruck findet, für $Zn = 2{,}6 \cdot 10^{-10}$, für $Cu = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$, für $Ag = 6{,}8 \cdot 10^{-8}$ (nach Bodländer) oder $4{,}1 \cdot 10^{-8}$ (nach Euler), für $Cd = 1{,}0 \cdot 10^{-7}$. Über die Änderung dieser Werte mit der Temperatur weiß man noch nicht viel: es scheint, als fände bei einer Temperaturveränderung von 10° eine Verdopplung von K statt.

Der durch Addition von NH_3 an das Kation bei allen diesen Metallen hervorgebrachte Effekt besteht darin, daß seine Elektroaffinität ganz außerordentlich erhöht wird: ammoniakhaltige Metallhydroxyde, z. B. $Ag(NH_3)_2OH$, gehören zu den allerstärksten Basen.

Ob in Lösungen von Salzen dieser Metalle NH_3 sich auch an das Anion komplex addieren kann, weiß man noch nicht bestimmt. Es sind vorläufig (vgl. Abegg und Riesenfeld) nur Andeutungen dafür vorhanden.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei Metallen aus der achten Gruppe des periodischen Systems (Pt, Pd, Ir, Rh, Co, Ru) und beim Cr aus der 6. Gruppe.*) Diese Metalle zeichnen sich dadurch aus, daß sie, wenn nicht mit allen, so doch wenigstens mit einigen Säuren nicht merklich dissoziierende Salze und ebenso nicht merklich dissoziierende Hydroxylverbindungen bilden, und bei diesen nicht dissoziierenden Verbindungen hängt das Resultat des Hinzutretens von Ammoniak von dessen Menge ab. Bleibt sie unter einem gewissen Betrag, so gewinnt die Verbindung noch keine Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation, ja man beobachtet sogar, daß die ihr oft zukommende Eigenschaft, sich komplex als Neutralteil an Anionen zu addieren, selbst nach Hinzutritt einer kleinen Menge Ammoniak noch erhalten bleibt (auf die Weise kommen die bis jetzt sicher bekannten ammoniakhaltigen Anionen zustande); wächst die Menge des Ammoniaks, so wird dem kationischen Metallteil immer mehr die Fähigkeit zur Aufnahme erst einer, dann mehrerer elektrischer Ladungen gegeben und es können schließlich sehr starke Kationen entstehen.

*) Auch die ammoniakhaltigen Eisenverbindungen aus der Nitroprussidreihe können hierher gerechnet werden.

Zur Erläuterung dieses Verhaltens möge die folgende Übersicht einiger Platinverbindungen dienen:

Cl_4Pt, nicht dissoziiert, lagert sich als Neutralteil an Anionen an, z. B, $(Cl_4Pt)Cl_2'' + 2K^{\cdot}$.

$Cl_4Pt \cdot NH_3$, bekannt als Bestandteil komplexer Anionen, z. B. in $(Cl_4Pt \cdot NH_3)Cl' + K^{\cdot}$.

$Cl_4Pt \cdot 2NH_3$, nicht dissoziiert, fungiert auch nicht als Neutralteil in komplexen Ionen.

$Cl_4Pt \cdot 3NH_3$ dissoziiert bereits in $Cl' + [Cl_3Pt(NH_3)_3]^{\cdot}$

$Cl_4Pt \cdot 4NH_3$ dissoziiert in $2Cl' + [Cl_2Pt(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$

$Cl_4Pt \cdot 6NH_3$ dissoziiert in $4Cl' + [Pt(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$

Charakteristisch ist der Umstand, daß in den soeben erwähnten Metallen die Summe der mit dem Zentralmetallatom (durch Haupt- oder durch Nebenvalenzen) verbundenen Säurereste und Ammoniakmoleküle (von denen die letzteren teilweise auch durch andere Neutralteile, wie Wasser usw., ersetzt werden können) in der Regel vier oder sechs beträgt, eine Erscheinung, die Werner beim Aufbau seiner Koordinationstheorie, die bei diesen Verbindungen ihren Ausgangspunkt genommen hat, als eine der Grundlagen gedient hat.

Genau so wie NH_3 sind auch zahlreiche der weiter unten beschriebenen organischen Derivate des NH_3 (primäre, sekundäre und tertiäre Amine) imstande, sich komplex mit Metallverbindungen zu vereinigen. Durch Ersatz von NH_3 in einem Ammoniakat durch eines der organischen NH_3-Derivate kommt man im allgemeinen zu einem ganz analogen Körper: insbesondere gilt dies für die soeben erwähnte zweite Gruppe von Metallammoniakverbindungen, bei der namentlich ein vollständiger oder partieller Ersatz von NH_3 durch Äthylendiamin (welches zwei Mole NH_3 ersetzt) oder durch Pyridin vielfach durchgeführt worden ist. Bei den Metallen der ersten Gruppe zeigt sich, daß sie in festem Zustand mit einer organischen Base sich ebenso wie mit NH_3 in verschiedenen Verhältnissen verbinden können; steht die Base dem NH_3 sehr nahe (z. B. Methyl- und Äthylamin), so ist die Übereinstimmung ihrer Zusammensetzung (vgl. z. B. beim Li) oft eine sehr weitgehende. Bei größeren Verschiedenheiten treten auch Abweichungen in der Zusammensetzung auf, für deren Zustandekommen ein wichtiger Faktor sicher durch die räumlichen Verhältnisse gegeben wird: so z. B. kann sich das kleinere Pyridin im allgemeinen mit einer größeren Anzahl von Molekülen am Aufbau beteiligen, als das viel größere Chinolin. Die am häufigsten anzutreffende Zahl von Molekülen Base auf ein Molekül Salz scheint 2 zu sein; seltener findet man 1, 3, 4, 5 und 6 Moleküle. Was die einzelnen Basen anbelangt, so sind, abgesehen von Äthylendiamin, Pyridin und Chinolin, am häufigsten Additionsprodukte mit den Anfangsbasen der Fettreihe (Methyl- und Äthylamin), dem Anilin und den Toluidinen, mit Piperidin und Phenylhydrazin erhalten worden. Weniger zahlreiche Verbindungen kennt man von höheren Fettbasen, von homologen Anilinen und Pyridinen, und von komplizierteren basischen Körpern, wie Antipyrin und Adenin, welche nur in vereinzelten Fällen untersucht worden sind.

Physikochemische Untersuchungen von in Lösungen enthaltenen Metallkomplexen mit organischen Basen, sind bis jetzt sehr spärlich: erwähnt möge werden, daß sich nach Euler (l. c.) 2 Moleküle CH_3NH_2 und 2 Mol $C_2H_5NH_2$ mit $Ag^{\cdot}$ verbinden und daß die Konstante k für den letzteren

Komplex gleich der für den NH_3-Komplex ist, während sie beim Methylaminkomplex einen ca. 30mal größeren Wert hat.

4. Addition von Ammoniak an Metalle. Die Frage, ob das Ammoniak auch an Metalle in freiem Zustande sich ebenso wie an Metallverbindungen addieren kann, ist bereits Gegenstand sehr zahlreicher Untersuchungen gewesen, sie läßt sich aber heute noch nicht mit Sicherheit in bejahendem oder verneinendem Sinne beantworten. Es kommen bei dieser Frage in Betracht, abgesehen von den nur flüchtig von Weyl[269]) untersuchten Ag, Cu, Zn und Hg, lediglich Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, über deren Verbindungsfähigkeit mit NH_3 namentlich die älteren Arbeiten von Weyl (l. c.), Seely[270]), Gore[271]), und die neueren von Joannis[272]), Hugot[273]), Cady[274]), Moissan[275]), Guntz[276]), Mentrel[277]), Skosarewski[278]), Roederer[279]), Rengade[280]), Ruff und Geisel[281]) handeln. Daß reine Metalle von Ammoniak ohne Verdrängung von Wasserstoff aufgenommen werden können, zeigte zuerst Weyl, welcher mit K und Na und flüssigem NH_3 intensiv gefärbte, in konzentriertem Zustand dunkelrote, in verdünntem dunkelblaue Flüssigkeiten erhielt. Ein ganz ähnliches Verhalten stellten für Li Seely, für Rb Gore und genauer Moissan, für Cs und Ca Moissan, für Sr Roederer, für Ba Guntz und Mentrel fest. In diesen Lösungen nahm Weyl die Anwesenheit von chemischen Verbindungen des Metalls mit dem Ammoniak an, Seely betrachtete sie als einfache Lösungen hauptsächlich aus dem Grunde, weil beim Verdunsten des NH_3 schließlich reines Metall zurückgewonnen werden kann — eine Auffassung, mit der auch die von Cady festgestellte Tatsache, wonach sich die Metallammoniaklösungen dem elektrischen Strom gegenüber wie Leiter erster Klasse verhalten, übereinstimmt. Die sonstigen bis jetzt bekannten Tatsachen physikalischer und chemischer Natur lassen noch keine bestimmte Entscheidung zu: für die Annahme chemischer Verbindungen spricht die Tatsache, daß die chemischen Umsetzungen der in Ammoniak gelösten Metalle in manchen Punkten von dem Verhalten der freien Metalle abweichen: CO z. B. liefert Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung COMe, von denen die mit Kalium entstehende von dem aus K und CO sich bildenden Kohlenoxydkalium verschieden ist; NO liefert Salze der untersalpetrigen Säure $(NOMe)_2$, die aus freiem Metall und NO nicht entstehen (Joannis); Acetylen liefert nach Moissan (vgl. auch Skosarewski) Metallacetylenverbindungen C_2HMe resp. C_2Me_2, jedoch nicht unter Freiwerden von H wie bei der Einwirkung von freiem Metall, sondern unter Verwandlung eines Teils des Acetylens in Äthylen resp. Äthan; Stickoxydul führt nach Joannis auch bei niedriger Temperatur die in NH_3 gelösten Metalle in Amide und Nitride von Metallen über; Chloralkyle, wie Chlormethyl, werden in Kohlenwasserstoffe mit gleicher (nicht doppelter) Anzahl von C-Atomen verwandelt. Untersuchungen physikalischer Art stützen auf der anderen Seite die Annahme einer chemischen Vereinigung des Ammoniaks mit dem Metall weniger: man erhält zwar nach Joannis, Moissan und Röderer, wenn man eine gesättigte Lösung eines Metalls in flüssigem NH_3 verdunsten läßt, scheinbar homogene feste rote Massen, die erst bei weiterem Verdunsten von NH_3 blankes Metall zeigen, indessen bestehen diese, wie Ruff und Geisel für die Alkalimetalle zeigen konnten, aus einem Gemenge von Metall und gesättigter Lösung des Metalls in NH_3, und durch Abschleudern und Abpressen lassen sich daraus die reinen Metalle isolieren. Damit stimmt auch die merkwürdige von Joannis

gemachte Beobachtung überein, nach welcher der Ammoniakdruck dieser festen Massen dem Druck der gesättigten Metallammoniaklösung gleich ist, und auch bei tiefen Temperaturen (bis jenseits —100°) konnten Ruff und Geisel aus der Ammoniaklösung keinen anderen Bodenkörper als Metall abscheiden. Zieht man noch in Betracht, daß die Lösungswärme der Metalle in NH_3 nach Joannis eine sehr geringe ist, so liegt die Annahme nahe, daß man es in den Ammoniaklösungen entweder mit der Lösung freier Metalle oder mit der sehr lockerer Additionsprodukte von Metallen an NH_3 zu tun hat. Bemerkenswert ist, daß die Zusammensetzung dieser Additionsprodukte, wenn man ihre Existenz annehmen will, eine mit zunehmender Schwäche des Metalls wachsende Additionsfähigkeit gegenüber dem NH_3 erkennen läßt, wie die empirische Zusammensetzung der oben erwähnten scheinbar homogenen roten Massen: KNH_3, $NaNH_3$, $RbNH_3$, $CsNH_3$, $Li(NH_3)_3$, $Ca(NH_3)_4$, $Sr(NH_3)_6$, $Ba(NH_3)_6$ zeigt. Von diesen Formeln müssen die den Alkalimetallen entsprechenden verdoppelt werden, da, wie Joannis aus der Dampfdruckerniedrigung fand und wie später Franklin und Kraus[282]) bestätigten, die Alkalimetalle in Ammoniak zweiatomig gelöst sind.

C) Umsetzungen, die vielleicht primär auf einer Addition des Ammoniaks beruhen. Auf der Grenze zwischen den typisch additionellen Reaktionen des NH_3 und solchen Reaktionen, bei denen seine Zusammensetzung vollkommen zerstört wird, stehen Umsetzungen, bei denen zwar gleichfalls eine oder mehrere N-H-Bindungen durch andere Bindungen ersetzt werden, bei denen aber mancherlei Anhaltspunkte dafür vorhanden sind, daß ihre primäre Phase in einer — allerdings labilen — Addition und erst die sekundäre in einer Veränderung des Additionsprodukts besteht. Im Sinne der Wernerschen Theorie könnte diese Veränderung allgemein durch die Formel

$$H_3N \cdots\cdots E \longrightarrow H_2N \cdots\cdots H \atop \quad\quad\quad\quad \searrow E$$

wiedergegeben werden, würde also darin bestehen, daß ein ursprünglich mit Hilfe einer Nebenvalenz lose vom N festgehaltenes Element seinen Platz mit Wasserstoff vertauscht und in eine festere Bindung mit dem Stickstoff tritt. Von diesem Standpunkt läßt sich bequem die Bildung erstens von Metallamiden, zweitens von Alkylderivaten des Ammoniaks, drittens von Säureamiden, viertens von gewissen Metallammoniakaten mit besonders fester Stickstoffmetallbindung betrachten.

1. Bildung von Metallamiden. Die soeben beschriebenen Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak, welche vielleicht lockere Verbindungen des Metalls mit NH_3 darstellen, lassen, wenn man das Ammoniak bei niedriger Temperatur verdunstet, das reine Metall zurück; anders liegt die Sache, wenn die Temperatur etwas erhöht wird: es entweicht Wasserstoff und es bildet sich das Metallamid (z. B. $NaNH_2$ nach Joannis[283]), KNH_2 nach Franklin und Stafford[284]), $LiNH_2$ und $Ca(NH_2)_2$ nach Moissan[285]); es findet also vielleicht bei höherer Temperatur eine Lockerung der N—H und Befestigung der N-Metallbildung im Sinne der Gleichung

$$NH_3 \cdots\cdots Me \longrightarrow MeNH_2 \cdots\cdots H$$

statt. Wie Franklin[286]) (und zwar am Natrium- und Lithiumamid) feststellte, wird diese Umwandlung katalytisch durch fein verteilte Körper (Eisenoxyd, schwammiges Platin), die offenbar die Wasserstoffbläschenbildung befördern, beschleunigt. Die Metallamide entstehen zum Teil auch direkt aus Metall

und gasförmigem Ammoniak und zwar bei einer Temperatur, bei welcher der Zerfall des Ammoniaks noch ein sehr unbedeutender ist. Daraus, daß der Bildung des festen Metallamids aus dem Metall die Bildung intensiv gefärbter Tropfen oft vorangeht, die den aus Metall und flüssigem Ammoniak entstehenden Lösungen ganz ähnlich sehen, kann man wohl den Schluß ziehen, daß auch unter diesen Bedingungen die Amidbildung aus den zwei Phasen: der Addition und der Umlagerung besteht.

2. Alkylierung des Ammoniaks und Charakteristik der Alkylderivate. Läßt man auf Ammoniak den Alkylester einer Säure (z. B. RCl, $RO \cdot SO_2 \cdot OR$) einwirken, so läßt sich leicht eine Vereinigung der Komponenten erzielen. Die so entstehenden Verbindungen (z. B. NH_3RCl) besitzen im allgemeinen alle Merkmale der Salze von Basen NH_2R, die z. B. dem NH_4Cl analog sind: wie aus diesem durch Alkali Ammoniak, so lassen sich aus den ersteren die Basen NH_2R in Freiheit setzen. Im Sinne der Fünfwertigkeitstheorie des Stickstoffs müssen wir annehmen, daß in dem aus dem halogenhaltigen Additionsprodukt gebildeten Hydroxylkörper ($NH_3R \cdot OH$) das Hydroxyl eine besondere Tendenz besitzt, mit H als Wasser auszutreten; im Sinne der Wernerschen Theorie nehmen wir hingegen an, daß im primären Additionsprodukt von NH_3 und RCl der N des Ammoniaks und ein C-Atom des Restes R mit Hilfe ihrer Nebenvalenzen verbunden sind, und daß das an dasselbe C-Atom gebundene Halogen wegen der Betätigung der Kohlenstoffnebenvalenz aus der direkten in eine zweite Bindungssphäre herausgedrängt wird und dadurch die Fähigkeit, in den ionisierten Zustand überzugehen, erlangt: $(H_3N \cdots R)^{\cdot} Cl'$; wir nehmen ferner an, daß die so gebildete additionelle Ammoniakverbindung sich in ihrem kationischen Teil intramolekular im Sinne der Formel

$$[H_3N \cdots R]^{\cdot} \longrightarrow [H_2NR \cdots H]^{\cdot}$$

verändert, so daß man schließlich dieselbe Verbindung erhält, wie z. B. aus NH_2R durch Addition von HCl. Daß eine solche Umwandlung erfolgt, daß nicht vielmehr die isomeren Formen

$$[H_3N \cdots R]Cl \text{ und } [H_2NR \cdots H]Cl$$

gefaßt werden können, ist an sich nicht weiter auffallend, da ja Isomerieerscheinungen im Gebiete der Stickstoffverbindungen im allgemeinen etwas labiler Natur sind (vgl. indessen hierzu den ganz kürzlich von Arrhenius [Theorien der Chemie 1906, S. 71] betonten gegenteiligen Standpunkt).

Ganz ähnlich wie die Addition von RCl an NH_3 verläuft die weitere Alkylierung des Ammoniaks

$$RNH_2 + RCl \longrightarrow [RNH_2 \cdots R]Cl \longrightarrow [R_2NH \cdots H]Cl$$
$$R_2NH + RCl \longrightarrow [R_2NH \cdots R]Cl \longrightarrow [R_3N \cdots H]Cl,$$
$$R_3N + RCl \longrightarrow [R_3N \cdots R]Cl$$

welche zu sekundären, tertiären und schließlich zu quartären Verbindungen führt. Was die primären, sekundären und tertiären Basen betrifft (auf ihre verschiedenen anderen Bildungsweisen soll hier nicht näher eingegangen werden), so verhalten sie sich dem NH_3 vielfach analog: wie das Ammoniak vermögen sie mit Wasser basisch reagierende wäßrige Aminlösungen zu bilden, mit Säuren zu Salzen zusammenzutreten, an Metallsalze in fester Form resp. an Metallkationen in Lösung sich komplex zu binden (vgl. S. 79); ganz analog ist ferner ihr Verhalten gegen Säureanhydride und -chloride (vgl. den folgenden Abschnitt). In bezug auf ihre Stärke als Basen zeigen die einzelnen Glieder der Aminreihe weitgehende Unterschiede, welche erstens

von der Anzahl der organischen Reste R, und zweitens von deren Größe und spezifischer Natur abhängen. In bezug auf den ersten Einfluß scheint eine sehr einfache Gesetzmäßigkeit zu bestehen: Sekundäre Amine R_2NH sind nach Bredig[287]) auffallenderweise stärker als die primären und auch stärker als die tertiären*); es beträgt z. B. die aus Leitfähigkeitsmessungen berechnete „scheinbare" Dissoziationskonstante (unter Berücksichtigung der Hantzsch-Davidsohnschen Korrektur für die Wanderungsgeschwindigkeit von OH'[287a]) für

$$CH_3NH_2 : 39 \cdot 10^{-5}, \ (CH_3)_2NH : 57 \cdot 10^{-5}, \ (CH_3)_3N : 5{,}6 \cdot 10^{-5}.$$

Über den Einfluß des zweiten Faktors: der Zusammensetzung, Größe und Struktur der Alkylreste, weiß man nur wenig, bekannt sind lediglich einige spezielle Einflüsse, so z. B. die bedeutende Abnahme der Stärke (womit auch eine Verminderung der Löslichkeit in Wasser verbunden ist) durch Reste aromatischer Natur (im einfachsten Falle Phenyl). Untersuchungen darüber, mit welcher Leichtigkeit resp. Geschwindigkeit die Einführung bestimmter Reste in das partiell oder gar nicht substituierte Ammoniakmolekül erfolgt, sind namentlich von Menschutkin[288]) angestellt worden, haben aber gleichfalls noch nicht zur Entdeckung einer einfachen Gesetzmäßigkeit geführt.

Der der Alkylierung entgegengesetzte Vorgang, die Entfernung bereits vorhandener organischer Reste vom Stickstoff, gelingt im allgemeinen nur auf Umwegen (v. Braun[289])). Eine Ausnahme hiervon machen bloß Verbindungen, die, wenn sie auch nicht durch direkte Alkylierung des Ammoniaks entstehen, gewissermaßen auch zu seinen Alkylsubstitutionsprodukten gerechnet werden können: die Imine $R_2C{=}NH$ (oder R), Nitrile $R \cdot C{\equiv}N$ und endlich die Amine vom Typus $NR_2 \cdot CH_2 \cdot NR_2$ Verbindungen, die alle als gemeinsame Eigenschaft die Absättigung von mehr als einer Valenz desselben Kohlenstoffatoms durch Stickstoffvalenzen haben. In diesen Verbindungen können die C—N-Bindungen leicht durch Hydrolyse aufgehoben werden, und zwar so, daß Wasserstoff an N, Hydroxyl an C tritt. Als bemerkenswerter, bis vor kurzem wenig beachteter Spezialfall sei noch die leichte Ablösung der ungesättigten Kohlenstoffkette in Ammoniakderivaten vom Typus $>N-\overset{/}{C}=\overset{|/}{C}$ erwähnt (v. Braun und Steindorff[289a])).

Was die aus tertiären Basen durch weitere Alkylierung entstehenden quartären Verbindungen NR_4Cl betrifft, so unterscheiden sie sich von den Salzen der weniger hoch alkylierten Ammoniakderivate im allgemeinen dadurch, daß beim Ersatz des Halogens durch Hydroxyl nicht ein Austritt von Alkohol, entsprechend dem Austritt von Wasser bei jenen Basen, erfolgt, sondern daß hydroxylhaltige Verbindungen NR_4OH resultieren, welche als Basen zu den allerstärksten gehören und bei nicht allzu hoch gesteigerter Temperatur vollkommen beständig sind, eine Erscheinung, die offenbar am besten durch die Trägheit der einmal entstandenen Kohlenstoffstickstoffbindung erklärt werden kann. Zu dieser Klasse von Basen gehören auch die auf Seite 43 erwähnten Pseudoverbindungen, z. B. $R_2N{\overset{C}{\ }}{-}OH$ (mit C doppelt an N gebunden), bei denen ja die Festigkeit der einmal erfolgten Stickstoffkohlenstoffbindung dadurch zum Ausdruck kommt, daß bei

*) Dies führt Walker (Ztschr. physik. Chem. 57, 602, 1906) auf verschiedene Hydratation zurück.

der Umlagerung der einen isomeren Form in die andere der Stickstoff immer mit denselben Kohlenstoffatomen verbunden bleibt. Im allgemeinen entstehen bei den Pseudobasen aus stark basischen quartären Ammoniumverbindungen Derivate des dreiwertigen Stickstoffs mit einer indifferenten Hydroxylgruppe, die sich irgendwo mitten im Molekül befindet. Eine Ausnahme machen hiervon bloß die Diazoniumbasen $R \cdot \overset{\equiv N}{N} - OH$ bei deren Umlagerung Diazoverbindungen $RN:N \cdot OH$ mit einem deutlich sauren Hydroxyl gebildet werden (vgl. darüber auch bei den Nitrosaminen).

Mit wenigen Worten möge noch zum Schluß auf die Raumisomerieverhältnisse bei organischen Ammoniumderivaten eingegangen werden. Eine räumliche Isomerie bei Verbindungen R_4NX, wenn die Reste R nicht alle untereinander identisch sind, erscheint als möglich sowohl unter der Annahme der Fünfwertigkeit des N in diesen Verbindungen, als auch unter Annahme einer in Wirkung tretenden vierten Nebenvalenz nach Werner: im ersten Fall, weil keine vollkommen symmetrische Anordnung der fünf Reste um das N-Atom denkbar ist; im zweiten, weil unter Annahme einer Umlagerung $\left[> N \cdots R_1 \atop \searrow R \right] X \longrightarrow \left[> N \cdots R \atop \searrow R_1 \right] X$ die Möglichkeit der Bindung des Säurerestes X durch verschiedene Alkylreste R im Prinzip zugegeben werden muß. Derartige Isomeriefälle, bei denen eine merkliche Verschiedenheit der chemischen und physikalischen Eigenschaften zu erwarten wäre, sind bis jetzt mit Sicherheit ebensowenig aufgefunden worden, wie Isomerien der auf S. 82 erwähnten Verbindungen $(H_3N \cdot R)X$[290]) und vielleicht läßt sich hierfür eine Erklärung finden, wenn man unter Zugrundelegung der Wernerschen Anschauung nach Hantzsch[291]) annimmt, daß die Bindung des Säurerestes in den Ammoniumderivaten auch so erfolgen kann, daß nicht ein bestimmtes Radikal R unmittelbar mit dem Säurerest verknüpft ist, sondern daß dieser durch eine von allen vier Radikalen gleichmäßig ausströmende Anziehungskraft festgehalten wird.

Im Gegensatz zu dem negativen Ergebnis, welches das Aufsuchen derartiger Isomeriefälle geliefert hat, ist in neuerer Zeit der Nachweis einer anderen Isomerie bei Ammoniumderivaten gelungen. Verbindungen von der Formel $[R_1R_2R_3R_4 \cdot N]X$ können, wie zuerst Le Bel[292]), später Pope und Peachey[293]), Pope und Harvey[294]), Jones[295]) und Wedekind[296]) gezeigt haben, in Modifikationen erhalten werden, die sich wie asymmetrische Kohlenstoffverbindungen bloß in ihrem Verhalten gegen polarisiertes Licht voneinander unterscheiden, mit der Abweichung allerdings von den optischen Antipoden in der Kohlenstoffreihe, daß die Übergänge der optischen Modifikationen ineinander hier in einer viel leichteren Weise als dort erfolgen. Mit der Wernerschen Ammoniumvorstellung ist die Tatsache des Auftretens optischer Modifikationen im besten Einklang, ja sie folgt aus ihr, wenn man eine räumlich symmetrische Anordnung der vier Alkylreste R um das N-Atom annimmt, mit derselben Konsequenz, wie sich die Erscheinungen der optischen Isomerie bei Kohlenstoffverbindungen aus der van't Hoffschen Tetraedervorstellung ableiten lassen.

3. Bildung von Säureamiden. Mit den Oxyden, Sulfiden und Chloriden (resp. Bromiden und Jodiden) vieler metalloider Elemente, ferner mit Chloriden (und zum Teil mit Estern) zusammengesetzter Säuren setzt sich

Ammoniak und setzen sich seine Alkylderivate so um, daß als Endresultat der Ersatz von Schwefel, Sauerstoff oder Halogen durch die Reste NH_2 resp. NH erscheint, z. B.

$$E—Cl + NH_3 = ENH_2 + HCl,$$

wo E ein metalloides Element wie P, oder einen Säurerest, wie z. B. CH_3CO bedeutet. In Summa stellt sich also die Reaktion als doppelte Umsetzung dar, die, soweit es sich um Austausch von Halogen oder Schwefel handelt, der Hydrolyse, z. B.

$$E—Cl + HOH = EOH + HCl$$

vollkommen analog ist, und für die daher von Franklin[297]) der recht zweckmäßige Name Ammonolyse vorgeschlagen worden ist. Es sprechen indessen einige Anzeichen dafür, daß es sich hier primär vielleicht auch um eine Addition und sekundär um eine Veränderung des Additionsprodukts handelt, was dann im Sinne der Theorie von Werner durch die folgenden Formeln ausgedrückt wird:

$$E-Cl + NH_3 \longrightarrow H_3N \cdots\cdot E\cdot Cl \longrightarrow H_2N\!\diagdown_{E} \cdots\cdot HCl \longrightarrow H_2NE + HCl,$$

während man unter Annahme der Fünfwertigkeit des Stickstoffs das Auftreten des Zwischenkörpers II annehmen dürfte:

$$\underset{I}{E—Cl + NH_3} \longrightarrow \underset{II}{H_3N{<}^{E}_{Cl}} \longrightarrow \underset{III}{H_2NE + HCl.}$$

a) Von den anorganischen Halogenverbindungen ist es beim Titanchlorid gelungen, nachzuweisen, daß es mit Ammoniak zu additionellen Verbindungen, und zwar $TiCl_4 6NH_3$ und $TiCl_4 \cdot 4NH_3$ zusammentritt (Rosenheim und Schütte[298])). Auch $TeCl_4$ scheint nach Metzner[299]) primär ein Additionsprodukt zu geben. Es dürften somit diese beiden Elemente den Übergang von den in Verbindung mit Ammoniak beständigen Metallhalogeniden zu den Metalloidhalogenverbindungen bilden. Aus diesen letzteren (z. B. beim Silicium, Arsen, Bor, Phosphor) erhält man zwar mit Ammoniak Produkte, die die Zusammensetzung der ursprünglichen Halogenverbindungen vermehrt um mehrere Moleküle Ammoniak, z. B. $SiCl_4 \cdot 6NH_3$ besitzen, und man hat sie auch daher zum Teil bis in die neueste Zeit hinein als Additionsprodukte aufgefaßt, indessen geht aus neueren Versuchen namentlich von Joannis[300]) mit PCl_3, BCl_3, BBr_3 und von Hugot[301]) mit den Halogenverbindungen des Arsens und des Siliciums hervor, daß diese Verbindungen, auch wenn sie bei recht niedriger Temperatur erhalten werden, das Chlor nur in Form von Salmiak enthalten, während die entsprechenden Elemente P, B, Si und As in Form von Amiden, z. B. $B(NH_2)_3$, $Si(NH_2)_4$ vorliegen, die bei höherer Temperatur leicht unter NH_3-Verlust in Imide, z. B. $Si(NH)_2$ und weiter in Nitride, z. B. Si_3N_4 übergehen; falls also der Reaktion eine Addition wirklich vorangeht, so kann sie nur eine ganz vorübergehende sein. Chlorschwefel reagiert übrigens in einer komplizierteren Weise, indem unter Stickstoffentwicklung Schwefelstickstoff (vgl. diesen) gebildet wird.

Auch bei der Einwirkung von NH_3 auf Oxychloride anorganischer Säuren (z. B. SO_2Cl_2, $POCl_3$) hat man lediglich die zugehörigen Amidoderivate (z. B. Sulfamid $NH_2SO_2 \cdot NH_2$, Phosphoramid $PO(NH_2)_3$) isolieren können. In der organischen Reihe besitzt man dagegen Anzeichen dafür, daß wenigstens tertiäre Basen sich mit Säurechloriden und Bromiden zu additionellen Verbindungen vorübergehend vereinigen.

b) Auch Säureanhydride, z. B. SO_3, vermögen sich mit tertiären Basen zu additionellen Verbindungen, z. B. $R_3N \cdot SO_3$, zu vereinigen, die durch Wasser zu schwefelsauren Salzen hydrolysiert werden.[301a]) Aus **Ammoniak** und Säureanhydriden entstehen dagegen direkt Amidsäuren (in Form von NH_3-Salzen), deren Entstehung, falls eine vorübergehende Addition auch hier angenommen wird, z. B. durch die Formel

$$NH_3 + CO_2 \longrightarrow H_3N \cdots CO_2 \longrightarrow H_2N{-}CO_2H \text{ (Carbaminsäure)}$$

und ähnlich bei der Sulfaminsäure $H_2N \cdot SO_3H$, der Amidosulfinsäure $H_2N \cdot SO_2H$, der Amidophosphorsäure $H_2N \cdot PO(OH)_2$ ausgedrückt werden kann. Es sei übrigens bemerkt, daß diese Vereinigung des Ammoniaks mit Säureanhydriden nur bei Gegenwart von wenigstens einer Spur Feuchtigkeit erfolgt.

c) Ähnlich wie bei der Einwirkung von Halogenverbindungen auf NH_3 gelingt es auch bei der Einwirkung von Schwefelverbindungen selten, Körper zu fassen, die den Charakter von Additionsprodukten haben: vielleicht ist der aus Borsulfid und NH_3 nach Stock und Blix[302]) entstehende Körper $B_2S_3 \cdot 6NH_3$, welcher leicht in Borimid übergeht, ein solches Additionsprodukt. Sulfide des P(P_2S_3 und P_2S_5) liefern zwar Verbindungen von der empirischen Zusammensetzung ammoniakalischer Additionsprodukte, die aber den Stickstoff sicher bereits in Form von an Phosphor gebundenen Imidogruppen enthalten (Stock und Hoffmann[303])). SiS_2 wird durch NH_3 in Siliciumimid $Si(NH)_2$ übergeführt (Blix und Wirbelbauer[304])) und CS_2 liefert neben komplizierteren Verbindungen als einfachstes Produkt der Umsetzung das geschwefelte Analogon der Carbaminsäure $H_2N \cdot CSSH$ (in Form des Ammoniaksalzes).

4. Umlagerung bei Ammoniakaten von Metallsalzen. Auch bei den Ammoniakanlagerungsprodukten an Metallsalze kann man bisweilen ein Verhalten beobachten, welches vielleicht auch durch Übergang einer Haupt- in eine Nebenvalenz erklärt werden kann. Man weiß z. B., daß in den Mercuriammoniakverbindungen vom Typus $(NH_3)_2HgX_2$, die auch in anderen Ammoniakaten zutage tretende Erscheinung, daß die Haftfestigkeit des NH_3 vom Anion X abhängt[305]), in einer so frappanten Form zutage tritt, daß z. B. das Chlorid $(NH_3)_2HgCl_2$ überhaupt keinen meßbaren NH_3-Partialdruck besitzt, während das Ammoniak im Jodid und Cyanid ziemlich locker gebunden ist. Bei der ganz analogen Entstehung der drei Körper aus Mercurisalz und Ammoniak findet vielleicht dieses Verhalten eine Erklärung in der Annahme, daß von den ursprünglich gebildeten Verbindungen

$$(CN)_2Hg{<}\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}, \quad J_2Hg{<}\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}, \quad Cl_2 \cdot Hg{<}\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}$$

die letztere sich so verändert, daß Hg durch zwei Hauptvalenzen, je ein H in beiden Ammoniakmolekülen durch eine Nebenvalenz von N gebunden wird: $\left[Hg{<}\begin{matrix}NH_2 \cdots H\\NH_2 \cdots H\end{matrix}\right]\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$.

Auch die Verschiedenheit der beim Hydroxylamin beschriebenen Hydroxylverbindung $(NH_2OH)_4Pt(OH)_2$, welche im Wasser nicht merklich dissoziiert ist, vom zugehörigen Chlorid $(NH_2OH)_4PtCl_2$, welches ein in die Ionen $(NH_2OH)_4Pt^{\cdot\cdot} + 2Cl'$ vollständig gespaltenes Salz darstellt, ist vielleicht, worauf auch schon Werner[306]) aufmerksam gemacht hat, auf etwas Ähnliches gemäß den Formeln

$$\begin{matrix} NH_2OH \\ NH_2OH \\ NH_2OH \\ NH_2OH \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \rightarrow \begin{matrix} NH_2OH \\ NH_2OH \\ NH_2OH \\ NH_2OH \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \rightarrow \left[\begin{matrix} NH_2OH \\ NH_2OH \end{matrix} > Pt < \begin{matrix} NHOH \cdots H \\ NHOH \cdots H \end{matrix} \right] \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

zurückzuführen.

Allgemeines über Metallderivate des Ammoniaks. Von den Produkten, zu denen man man durch Ersatz von 1, 2 und 3 Atomen H in Ammoniak durch Metalle gelangt und die man als Metallamide, -imide und -nitride bezeichnet, kennt man die letzteren von fast allen Metallen, die Amide und Imide dagegen nur spärlich. Es ist bereits auf S. 81 erwähnt worden, daß die Amide aus Metallammoniakverbindungen [so z. B. KNH_2, $NaNH_2$, $LiNH_2$, $Ca(NH_2)_2$] oder aus Metall und gasförmigem Ammoniak (wie z. B. $RbNH_2$, $Ba(NH_2)_2$) entstehen können. Man erhält ferner die Amide, wie Moissan[307]) am Rb und Cs, Ruff und Geisel[308]) am Kalium, Natrium und Lithium gezeigt haben, auch aus den Hydriden durch Behandlung mit NH_3 (auch mit N_2) und endlich, wie Franklin[309]) gezeigt hat, durch doppelte Umsetzung in flüssigem Ammoniak von Metallsalzen mit dem darin leicht löslichen KNH_2 (so entsteht z. B. $AgNH_2$ und das einzige bisher bekannte Metallimid, das Bleiimid PbNH).

Die Metallamide sind feste Körper, die ziemlich hoch schmelzen (nur $NaNH_2$ schmilzt bereits bei 155°), von Wasser leicht in Metallhydroxyd und NH_3 hydrolysiert werden und in bezug auf ihre Zusammensetzung sich zum Ammoniak so verhalten, wie Metallhydroxyde zum Wasser. Diese Analogie tritt auch in ihrem Verhalten in flüssigem Ammoniak zutage. Soweit sie sich darin lösen, leiten sie gut den elektrischen Strom und setzen sich mit Säurederivaten des Ammoniaks $AcNH_2$ zu Salzen AcNHMe um. Wie man basische Salze z. B. $Me\begin{matrix} X \\ OH \end{matrix}$ kennt, so scheinen nach Franklin (l. c.) auch ammonbasische Salze zu existieren, die im flüssigen Ammoniak durch partielle Ammonolyse der Salze mehrwertiger Metalle entstehen.

Was die Nitride der Metalle betrifft, so zeigen sie in bezug auf ihre Bildung und auf ihr Verhalten im allgemeinen eine Analogie nicht so sehr mit den Oxyden der Metalle (wie vielleicht aus der Analogie der Metallamide mit den Hydroxyden zu erwarten wäre), sondern eher mit den Metallcarbiden. Sie entstehen erstens durch direkte Vereinigung von gasförmigem Stickstoff und Metall bei höherer Temperatur (bei Erdalkalimetallen kann man auch ihre hochprozentigen Amalgame benützen, bei anderen Metallen benutzt man zweckmäßig einen elektrischen Lichtbogen in einer Stickstoffatmosphäre zwischen Elektroden, die aus dem Metall angefertigt sind); auf diesem Wege bilden sich Li_3N, Mg_3N_2, Ce_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2, Mn_4N_2, CrN. Die Nitride entstehen ferner dadurch, daß, wie S. 68 erwähnt, durch Glühen gewisser Metalle im Ammoniakstrom in diesem der Wasserstoff durch Metall verdrängt werden kann (so bildet sich z. B. Mg_3N_2) oder dadurch, daß man Oxyde oder Chloride einiger Metalle bei höherer Temperatur der Wirkung des NH_3 aussetzt — Bildung von Th_3N_4, Cu_3N, Hg_3N_2 — oder endlich durch Wechselwirkung zwischen einem Metallsalz (Chlorid) und einem fertig gebildeten Nitrid (man verwendet dann das leicht zugängliche Mg_3N_2). Ferner sei erwähnt, daß zuweilen Metallamide durch Erhitzen in Nitride übergehen, und daß Hydride (wie Bariumhydrid) mit Stickstoff Nitride liefern. Interessant

ist die Tatsache, daß die direkte Aufnahme des Stickstoffs aus der Luft von seiten eines Metalls durch Gegenwart von Calciumcarbid erleichtert resp. überhaupt ermöglicht wird: dies wurde z. B. beim Magnesium und beim Zink beobachtet. Mit Ausnahme von Eisennitrid und den Stickstoffverbindungen des Pb, Cd, Ni, Pt, Sn, deren Zusammensetzung noch nicht feststeht, resp. die noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden sind, entsprechen die Nitride den zu erwartenden Formeln Me^{I}_3N, $Me^{II}_3N_2$, $Me^{III}N$, $Me^{IV}_3N_4$. Sie stellen spröde, zum Teil kristallinische, zum Teil amorphe, zum Teil matte Pulver dar und sind gegenüber einer Temperaturerhöhung und gegenüber chemischen Angriffen verschieden widerstandsfähig. Während z. B. das Kupfernitrid schon bei nicht zu hoher Temperatur zerfallen soll, spalten sich andere, z. B. Chromnitrid, erst in der Glühhitze in Metall und Stickstoff, noch andere weisen auch in der stärksten Glühhitze keinen merklichen Zerfall auf. Während in einigen die Metallstickstoffbindung eine sehr lose ist, da sie schon von Wasser leicht (in Metall und Ammoniak) zerlegt werden, also sich bereits z. B. an feuchter Luft verändern (so verhält sich z. B. Aluminium-, Calcium-, Magnesiumnitrid), tritt bei anderen, z. B. beim Eisennitrid, die Zerlegung erst bei der Einwirkung von wäßrigen Säuren oder Alkalien ein, während noch andere selbst verdünnten und konzentrierten Säuren resp. Alkalien gegenüber ganz widerstandsfähig sind (z. B. Chromnitrid). Chlor, schmelzendes Kalihydrat, Sauerstoff bei höherer Temperatur wirken auf die Nitride zerstörend ein.

Quecksilber- und Silbernitrid zeichnen sich durch große Explosivität aus. Von praktischem Interesse ist unter den Nitriden die Magnesiumverbindung, da sie dank der leichten Verbindungsfähigkeit des N mit dem Mg eine Trennung des Argons vom atmosphärischen Stickstoff gestattet.

Allgemeines über Metalloid- und Säurederivate des Ammoniaks. Denkt man sich in Verbindungen XOH von saurem Charakter das Hydroxyl durch den NH_2-Rest oder 2 Hydroxyle durch den Imidrest NH oder 3 durch N ersetzt, so gelangt man zu den Amiden, Imiden und Nitriden, die formell zu den Metallamiden, -imiden und -nitriden im selben Verhältnis stehen wie Säuren zu Basen resp. wie Säureanhydride zu Metalloxyden. Es ist daher von Franklin (l. c.) für Verbindungen von diesem Typus der nicht unpassende Name Ammonsäuren eingeführt worden, während für die erwähnten stickstoffhaltigen Metallderivate des Ammoniaks der Name Ammonbasen vorgeschlagen worden ist und das Verhalten dieser Verbindungen berechtigt, bis zum gewissen Grade sie wirklich in diesem Sinne aufzufassen.

Es gehören zu dieser Gruppe von Ammoniakderivaten die aus Metalloidchloriden, -oxyden, -sulfiden oder Säurechloriden (nach dem auf Seite 85 geschilderten Vorgang der Ammonolyse) entstehenden Körper, wie z. B.

$$Si(NH_2)_4,\ Si(NH)_2,\ Si_3N_4,\ SO_2(NH_2)_2,$$
$$CH_3.CO\cdot NH_2,\ (CH_3\cdot CO)_2NH,\ (CH_3\cdot CO)_3N,$$

zu denen noch verschiedene andere, hier nicht aufzuzählende Wege führen. Gemeinsam ist ihnen allen, wie auch den Metallamiden und Nitriden, daß sie das mit dem Stickstoff verbundene metalloide Element oder die saure Gruppe durch Hydrolyse wieder abspalten können, so daß aus ihnen immer Ammoniak und eine anorganische oder organische Säure entstehen kann; hierdurch unterscheiden sich z. B. die Amide organischer Säuren von den Alkylderivaten des Ammoniaks mit neutralen Alkylresten.

Was die wasserstofffreien unter diesen Verbindungen (die Metalloidnitride) betrifft, so zeigen sie eine gewisse Ähnlichkeit mit den Metallnitriden. Sie sind (mit Ausnahme des Cyans $(CN)_2$) feste, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindungen, die im allgemeinen wenig reaktionsfähig und zum Teil noch wenig untersucht sind. Wie die Metallnitride werden sie schwieriger hydrolysiert als die wasserstoffhaltigen Amide und Imide. Diese letzteren sind im Gegensatz zu den Metallamiden und -imiden in großer Anzahl und zum Teil schon recht lange bekannt, sie sind chemisch reaktionsfähiger wie die Metalloidnitride und über ihre allgemeinen Eigenschaften läßt sich kurz folgendes sagen.

In den Säureamiden sind zwar die basischen Eigenschaften des Ammoniaks und seiner Alkylderivate sehr stark vermindert, sie finden sich aber zuweilen noch in geringem Grade vor (einigen Säureamiden wohnt noch die Fähigkeit inne, sich an H·-Ionen unter Bildung von Salzen zu addieren und als Neutralteil in einer komplexen Metallsalzverbindung zu fungieren); es treten uns in den Säureamiden auf der anderen Seite, allerdings erst in sehr schwachem Grade, saure Eigenschaften entgegen: in freiem Zustande, in indifferenten Lösungsmitteln und in Wasser verhalten sie sich zwar alle fast völlig neutral, zeigen nach den Untersuchungen von Hantzsch und Voegelen[310]) fast gar keine Leitfähigkeit, bilden mit Alkalien höchstens spurenweise Salze, dagegen treten bei einigen unter ihnen, wie Franklin (l. c.) nachgewiesen hat, beim Lösen in Ammoniak sehr deutlich saure Eigenschaften (Leitfähigkeit und Salzbildung) entgegen.

Was die Säureimide mit zwei sauren Resten betrifft, so sind es Verbindungen, die kaum noch die Additionsfähigkeit des Ammoniaks zeigen, bei denen aber unter Umständen schon in viel stärkerem Grade saure Eigenschaften hervortreten können.

Von den zahlreichen anorganischen Säureamiden, -imiden und -nitriden werden im folgenden lediglich die schwefelhaltigen Verbindungen eingehender beschrieben, während bezüglich der sich von B, C, Si, Ti, P, As, Te ableitenden amidartigen Körper auf die einzelnen Elemente verwiesen werden muß, und das Nitramid und seine organischen Derivate sowohl als auch Derivate des in freier Form unbekannten Nitrosamids $NO \cdot NH_2$ sich unter den Verbindungen mit zwei verketteten Stickstoffatomen befinden. Aufgenommen wurden hingegen in dieses Kapitel die Halogenstickstoffverbindungen, die zweckmäßig auf den Typus der Amide der unterchlorigen und unterjodigen Säure bezogen werden können, der Schwefelstickstoff mit seinen Derivaten, der gewissermaßen als anomales Nitrid des Schwefels erscheint, und es ist ferner eine kurze Beschreibung der Amide der organischen Säuren hinzugefügt worden, wegen der praktischen Bedeutung, die diese Verbindungen für die Chemie des Stickstoffs besitzen.

Stickstoffhalogenverbindungen. Die durch Ersatz von Wasserstoff im Ammoniak durch Cl, J, vielleicht auch Br, entstehenden Verbindungen welche gewöhnlich als Halogenstickstoffverbindungen bezeichnet werden, können leicht aus unterchloriger und unterjodiger Säure und Ammoniak gebildet werden, und da sie auch rückwärts wieder im selben Sinne hydrolytisch gespalten werden, so erscheint es zweckmäßiger, sie auf den Amidtypus dieser Säuren zu beziehen, als daß man sie als Halogenderivate einer orthosalpetrigen Säure $N(OH)_3$ betrachtet und dem Nitrosylchlorid NOCl usw. anreiht.

Man kennt mit Sicherheit zwei Halogenstickstoffverbindungen: den Chlor- und den Jodstickstoff, die sich beide durch Explosivität auszeichnen. Ein Fluorstickstoff ist von Warren[311]) bei der Elektrolyse von Fluorammonium angeblich erhalten worden, doch wurden seine Angaben in neuerer Zeit von Ruff und Geisel[312]) nicht bestätigt. Ein Bromstickstoff soll nach Millon[313]) aus dem Chlorstickstoff und Bromkalium als explosives dunkles Öl entstehen, doch steht seine Zusammensetzung noch nicht fest.

Chlorstickstoff. In reinem Zustande ist nur das Trichlorderivat des N bekannt, doch scheint es, daß auch chlor- und wasserstoffhaltige Verbindungen des dreiwertigen N existieren können. Es fand Gattermann[314]) bei der Analyse verschiedener Chlorstickstoffproben Werte, die auf die Gegenwart weniger hoch gechlorter Verbindungen als NCl_3 schließen lassen; es ist indessen von diesen theoretisch möglichen Körpern NH_2Cl und $NHCl_2$ noch keiner bisher isoliert worden. Der vor nahezu 100 Jahren (im Jahre 1811) von Dulong[315]) entdeckte Chlorstickstoff entsteht aus Chlor und wäßrigen Ammoniaksalzlösungen (Dulong), wobei man zweckmäßig von Ammoniaksalzen starker Säuren ausgeht, da bei Salzen schwacher Säuren leicht Stickstoffbildung eintritt. (Über den Reaktionsmechanismus zwischen wäßrigem Ammoniak und Chlor vergl. aus neuerer Zeit die Arbeit von Noyes und Lyon[316]); nach Balard[317]) verwendet man statt des Chlors unterchlorige Säure, nach Hentschel[318]) unterchlorigsaures Natrium.) Sehr bequem namentlich für Demonstrationszwecke (vgl. V. Meyer[319]) und Hofer[320])) läßt sich Chlorstickstoff nach einer zuerst von Kolbe[321]) angegebenen Vorschrift durch Elektrolyse von konzentriertem, wäßrigem NH_4Cl darstellen.

Eine Benzollösung des Chlorstickstoffs, die im Gegensatz zu der Unbeständigkeit der freien Verbindung vollkommen haltbar ist, namentlich bei Ausschluß von Luft, wird nach Hentschel[322]) durch Zusatz von Salmiaklösung zu einer mit HCl angesäuerten Chlorkalklösung und Durchschütteln der Flüssigkeit mit Benzol gewonnen.

Im freien Zustande bildet der Chlorstickstoff eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,653, welche sich an der Luft rasch verflüchtigt, nach Chlor riecht, die Augen und Schleimhäute stark angreift, und sich unter 71° destillieren läßt. Beim Erhitzen über 93° explodiert er heftig unter Zerfall in N und Cl. Auch in Berührung mit vielen Körpern (Ozon, Se, P, As, fetten Ölen, Harzen, dagegen nicht mit Metallen) zersetzt sich Chlorstickstoff. In Benzol, Äther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff löst er sich zu lichtbrechenden, schwefelgelben Flüssigkeiten, die im Dunkeln haltbar sind und sich allmählich bei Belichtung zersetzen. Nach Hentschel[323]) kann eine Benzollösung der Verbindung zur Chlorierung organischer Substanzen verwendet werden. Nach einer Mitteilung von Troost[324]), der alle näheren Angaben fehlen, soll die Bildungswärme −38477 cal betragen.

Es ist möglich (vgl. Seliwanow[325]), daß der Wirkung des Chlors auf Ammoniak in wäßriger Lösung eine Bildung von unterchloriger Säure vorangeht, so daß sich vielleicht die Bildungsweise des Chlorstickstoffs ganz allgemein durch die Gleichung $NH_3 + 3ClOH = NCl_3 + 3H_2O$ resp. unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissoziation $NH_4^{\cdot} + 2H^{\cdot} + 3ClO' = NCl_3 + 3H_2O$ wiedergeben läßt. Das Verhalten des Chlorstickstoffs gegen wäßrige Lösungen erscheint nun als im wesentlichen bedingt durch die Umkehrung dieser Bildungsgleichung: während Chlorstickstoff allein gemäß alten Beobachtungen von

Davy (l. c.) Porret, Wilson, Kirk[326]) und Sérullas[327]) nur langsam zersetzt wird, findet eine leichte Zersetzung bei Gegenwart von Reduktionsmitteln statt wie H_2S (Serullas), SO_2, (Gladstone[328])) und As_2O_3 (Bineau[329])), ferner bei Gegenwart von Salzsäure, welche die unterchlorige Säure unter Bildung von Chlor wegfängt (Schwefelsäure wirkt, wie zu erwarten ist, langsamer zersetzend wie Salzsäure) und ferner z. B. bei Gegenwart von Succinimid $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH$, welches mit unterchloriger Säure leicht in seine Chlorverbindung $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N\cdot Cl$ übergeht (Seliwanow). Mit Fluorsilber setzt sich nach Ruff und Geisel[312]) Chlorstickstoff nicht in Chlorsilber und Fluorstickstoff um.

Jodstickstoff. Ein Jahr nachdem der Chlorstickstoff entdeckt war, stellte der Entdecker des Jods, Courtois, eine explosive, Jod und Stickstoff enthaltende Substanz dar, welche bald darauf von Serullas[330]) und in der folgenden Zeit von einer langen Reihe von Forschern (so namentlich von Millon[331]), Marchand[332]), Bineau[333]), Bunsen[334]), Gladstone[335]), Schönbein[336]), Stahlschmidt[337]), neuerdings von Mallet[338]), Guyard[339]), Raschig[340]), Szuhay[341]), Seliwanow[342]), Chattoway (mit Orton und Stevens[343]), Hugot[344]), Ruff[345]) und Silberrad[346])) untersucht worden ist. Wenn man wäßriges Ammoniak mit festem Jod (Stas[347])) oder einer alkoholischen Jodlösung (Serullas, Gladstone, Stahlschmidt) oder einer Lösung von Jod in Königswasser, welche JCl enthält, oder direkt mit JCl (Böttger[348]), Bunsen) oder einer Lösung von Jod in Jodkalium (Schönbein, Guyard) behandelt, wenn man ferner alkoholische Ammoniak- und Jodlösungen (Bunsen) oder wäßrige Jodammonium- und Chlorkalklösungen (Raschig, Gladstone) aufeinander einwirken läßt, so erhält man ein explosives Reaktionsprodukt, welches zuerst in Analogie zum Chlorstickstoff für NJ_3 gehalten wurde, in welchem man aber später auch einen allerdings schwankenden Wasserstoffgehalt fand. Je nach der Darstellungsmethode wurde unter dem Namen Jodstickstoff eine Reihe von Verbindungen von verschiedenem Aussehen und verschiedener Zusammensetzung beschrieben, bis es erst Chattoway und Orton zu zeigen gelang, daß dabei immer nur eine einzige, sich allerdings leicht weiter zersetzende Verbindung entsteht, die die Zusammensetzung $NH_3 \cdot NJ_3$ besitzt. Sie stellt glänzende, wahrscheinlich orthorhombische, im auffallenden Licht kupferfarbene, im durchscheinenden lichtrote Nadeln vom spezifischen Gewicht 3,5 dar, die außerordentlich leicht (durch Stoß, Erwärmung, Belichtung) explodieren. $NH_3 \cdot NJ_3$ erscheint als Endglied einer Reihe von ammoniakreicheren Verbindungen des NJ_3, welche aus Jod und flüssigem Ammoniak entstehen. Von diesen isolierte Hugot die Verbindungen: $NJ_3 \cdot 3NH_3$ in Form grüner bis $+10^0$ ziemlich beständiger Kristalle, die im Vakuum bei -30^0 in die gelben Kristalle $NJ_3 \cdot 2NH_3$ übergehen, und diese letzteren liefern weiterhin bei 0^0 $NJ_3 \cdot NH_3$. Ruff erhielt bei -60^0 braunrote Blättchen $NJ_3 \cdot 12NH_3$, bei -40^0 bis -35^0 den Hugotschen Körper $NJ_3 \cdot 3NH_3$, der nach Ruff aber schon bei -35^0 in braungrüne Nadeln $NJ_3 \cdot 2NH_3$ übergeht, die sich schließlich im Vakuum bei -30^0 bis -25^0 in $NJ_3 \cdot NH_3$ verwandeln. Es ist auffallend, daß diese Ammoniakentziehung nicht weiter durchgeführt werden kann, daß die Verbindung $N_2J_3H_3$ beim Erwärmen kein Ammoniak abgibt, sondern vollkommen zersetzt wird. Daß daran nicht ihre Struktur, etwa im

Sinne der Formel $NHJ_2 \cdot NH_2J$ schuld ist, daß sie vielmehr in der Tat eine Verknüpfung von Ammoniak mit Trijodstickstoff darstellt, folgt aus den Versuchen von Silberrad, nach denen durch Einwirkung von Zinkäthyl nach der Gleichung $NH_3 \cdot NJ_3 + 3\,Zn(C_2H_5)_2 = 3\,Zn(C_2H_5)J + NH_3 + N(C_2H_5)_3$ als einziges alkyliertes Amin Triäthylamin entsteht.

Die Bildung und das gesamte Verhalten des Jodstickstoffs bei Gegenwart von Wasser und wäßrigen Lösungen (abgesehen von der unter dem Einfluß des Lichtes und zwar speziell der gelbroten Strahlen vor sich gehenden Zerfalls in N, J und H) findet nach Seliwanow[325]) ganz ähnlich wie beim Chlorstickstoff einen klaren Ausdruck in der reversiblen Gleichung

$$NH_3 \cdot NJ_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2NH_4 \cdot JO + JOH,$$

die in Ionenform folgenderweise geschrieben werden kann:

$$NH_3 \cdot NJ_3 + 3H_2O \rightleftarrows 2NH_4^{\cdot} + H^{\cdot} + 3JO'.$$

Jod und Chlorjod liefern mit Ammoniak bei Gegenwart von Wasser Ammoniumjodid (resp. Chlorid) und Ammoniumhypojodit, und bei genügender Konzentration der Komponenten scheidet sich der schwer lösliche Jodstickstoff ab. Beim Erwärmen mit Wasser geht er durch Hydrolyse als Ammoniumhypojodit in Lösung. Eine glatte Auflösung des Jodstickstoffs bewirken alle die Mittel, die die Produkte der hydrolytischen Spaltung zerstören oder wegfangen: Säuren, wie Schwefelsäure und Phorphorsäure, binden bloß das Ammoniak und die freie JOH zerfällt schließlich in Jod und Jodsäure, JH zerstört den Jodstickstoff unter Bildung von Jod, HCl unter Bildung von JCl, HCN unter Bildung von JCN, Alkalien unter Bildung eines Gemenges von Jodiden und Jodaten, Reduktionsmittel (H_2S, SO_2, As_2O_3) wirken ebenso leicht wie beim Chlorstickstoff.

Eine Silberverbindung des Jodstickstoffs $NH_2Ag . NJ_3$, die früher von Szuhay als $NAgJ_2$ aufgefaßt wurde, entsteht nach Silberrad auf Zusatz von Chlorjodlösung zu einer ammoniakalischen Silberlösung. Diese außerordentlich explosible Verbindung wird durch KCN gemäß der Gleichung

$$NJ_3 \cdot NH_2Ag + 4KCN + H_2O = AgCN + 3CNJ + 4KOH + 2NH_3$$

zerlegt. Diese Zersetzung ist umkehrbar, denn aus den auf der rechten Seite stehenden Komponenten läßt sich die Silberverbindung auch wieder erhalten.

Eine Reihe von jod- und stickstoffhaltigen Verbindungen sind z. B. von Bineau[349]), Millon[350]), Raschig[351]), Norris und Franklin[352]) aus Jod und trocknem Ammoniakgas als dunkelgefärbte Flüssigkeiten erhalten worden, man weiß über deren Natur aber noch gar nichts.

Halogenderivate organischer Basen (man kennt unter ihnen im Gegensatz zur anorganischen Reihe sehr genau auch die Bromderivate) sind recht zahlreich. Sie leiten sich von primären und sekundären Basen durch Ersatz eines oder zweier Atome Wasserstoff durch Halogen ab und zeigen, abgesehen davon, daß sie nicht explosiv sind, eine ziemliche Analogie mit dem Chlorstickstoff und Jodstickstoff: sie werden leicht zu halogenwasserstoffsauren Aminen reduziert, liefern mit Halogenwasserstoffsäuren Halogen, mit HCN Halogencyan, mit Wasserstoffsuperoxyd Sauerstoff usw.; unter Umständen können sie aber auch ein abweichendes Verhalten zeigen, welches durch ihren Bau bedingt ist (so z. B. können sie mit Alkali leicht intramolekular Halogenwasserstoff abspalten). Interessant ist, daß sie mit Blausäure auch Halogen gegen Cyan (unter gleichzeitiger Bildung von Halogenwasserstoff) austauschen können, eine Reaktion, die in der anorganischen Reihe noch nicht realisiert worden ist.

Amide der schwefligen Säure. Von der schwefligen Säure leiten sich, je nachdem man von der symmetrischen oder unsymmetrischen Form

$$SO\begin{cases}OH\\OH\end{cases} \text{ und } SO_2\begin{cases}H\\OH\end{cases}$$

ausgeht, theoretisch verschiedene Reihen von Amidoderivaten ab, so z. B. von der ersteren das Amid $S\begin{cases}NH_2\\=O\\OH\end{cases}$, das Diamid $SO\begin{cases}NH_2\\NH_2\end{cases}$, die Imide $O=S=NH$ und $NH\begin{cases}SO_2H\\SO_2H\end{cases}$, von der zweiten z. B. das Amid $SO_2\begin{cases}H\\NH_2\end{cases}$

Amide von der unsymmetrischen Form kennt man in der anorganischen Reihe nicht. Der unsymmetrischen Form der schwefligen Säure entsprechen in der organischen Reihe gewissermaßen die Sulfosäuren $R \cdot SO_3H$, von denen Amide, wie z. B. $C_6H_5SO_2 \cdot NH_2$, in großer Anzahl bekannt sind.

Hingegen sind in der anorganischen Reihe einige von der symmetrischen Form der schwefligen Säure sich ableitende Amidoverbindungen bekannt. Die Einwirkung von SO_2 auf NH_3 ist schon wiederholt untersucht worden, so von Döbereiner[353]), Rose[354]), Schumann[355]), die eine Reihe von zum Teil gefärbten Verbindungen von der allgemeinen Formel $(NH_3)_m(SO_2)_n$ erhalten haben, welche aber kein Kriterium der Reinheit bieten. Genauer haben neuerdings die Verhältnisse Divers und Ogawa[356]) untersucht, welche im Gegensatz zu ihren Vorgängern fanden, daß ganz trockenes NH_3 sich mit SO_2 nicht verbindet, bei Gegenwart von etwas Feuchtigkeit dagegen, mit einer so großen Temperaturerhöhung, daß man nur teilweise zersetzte Produkte bekommt; in alkoholfreier ätherischer Lösung gelingt es dagegen, einen weißen zerfließlichen Körper von der empirischen Zusammensetzung $(NH_3)_2SO_2$ und höchstwahrscheinlich von der Struktur eines Ammoniumamidosulfits $NH_2 \cdot SO_2NH_4$ zu erhalten, welcher leicht bei nicht zu hoher Temperatur in einen Körper von den Eigenschaften eines Ammoniumimidosulfits $NH(SO_2NH_4)_2$ übergeht. Von letzterem wurden auch einige andere Salze (K- Ba- $BaNH_4$-Salz) in reiner Form erhalten.

Die substituierten Amidosulfinsäuren von der Formel $R \cdot NH \cdot SO_2H$, die in großer Anzahl bekannt sind, entstehen teils durch Einwirkung von NH_3 auf ätherische Lösungen von Aminen: $RNH_2 + SO_2 = RNH - SO_2H$, teils durch partielle Hydrolyse (Einwirkung von feuchter Luft oder von wenig Wasser) der sogenannten Thionylamine $RN:S:O$

$$RN:S:O + H_2O = RNH - SO_2H.$$

Sie werden wie das Ammoniumamidosulfit leicht hydrolytisch (und zwar leichter, wenn R ein aliphatisches, als wenn es ein aromatisches Radikal ist) in Amine und schweflige Säure gespalten; interessant ist die Reaktion

$$2\,RNHSO_2H = RNH \cdot SO_2H \cdot NH_2R + SO_2,$$

die zuweilen bei Gegenwart größerer Reste R beobachtet wird.

Die soeben erwähnten Thionylamine, welche nach Michaelis[357]) durch Einwirkung von Thionylchlorid $SOCl_2$ auf primäre Basen entstehen, sind als organische Derivate des an sich unbekannten Imids der schwefligen Säure $SO=NH$ anzusehen (die Einwirkung von $SOCl_2$ auf NH_3 führt zu dem weiter unten beschriebenen Schwefelstickstoff). Substituierte Amide $SO(NR_2)_2$

können aus $SOCl_2$ und sekundären Aminen gewonnen werden. Sie stellen die organischen Derivate des bis jetzt gleichfalls unbekannten Diamids der schwefligen Säure $SO(NH_2)_2$ dar.

Amide der Schwefelsäure sind in großer Anzahl bekannt und zum Teil sehr genau untersucht. Theoretisch lassen sich durch ein- oder mehrmaligem Austritt von Wasser zwischen einem oder mehreren H_2SO_4-Molekülen und einem oder mehreren NH_3-Molekülen sehr viele Körper ableiten, die als Schwefelsäureamide, -imide oder -nitride aufgefaßt werden können. Bis jetzt sind die folgenden 6, nebst den zugehörigen zum Teil zahlreichen organischen Derivaten, bekannt:

1. $NH_2 \cdot SO_2 \cdot OH$ Amidosulfonsäure;
2. $NH_2 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ Sulfamid;
3. $NH \cdot SO_2$ Sulfimid und seine polymeren Modifikationen;
4. $NH{<}{SO_2 \cdot OH \atop SO_2 \cdot OH}$ Imidosulfonsäure;
5. $NH{<}{SO_2 \cdot NH_2 \atop SO_2 \cdot NH_2}$ Imidosulfamid;
6. $N \begin{cases} SO_2 \cdot OH \\ SO_2 \cdot OH \\ SO_2 \cdot OH \end{cases}$ Nitrilosulfonsäure.

Drei unter diesen Verbindungen, die Nitrilosulfonsäure, die Imidosulfonsäure und die Amidosulfonsäure sind schon recht lange bekannt: sie entstehen zugleich mit den Amiden des Hydroxylamins (der Hydroxylaminmonosulfosäure $OH \cdot NH \cdot SO_3H$ und der Hydroxylamindisulfosäure $OH \cdot N(SO_3H)_2$) bei der zwischen schwefliger und salpetriger Säure (resp. Nitriten und Sulfiten) sich abspielenden Reaktion, deren zusammenfassende Schilderung später (bei der salpetrigen Säure) gegeben werden soll. Weniger lange und weniger genau sind die drei anderen Imide und Amide bekannt.

Nitrilosulfonsäure. Das Kaliumsalz der im freien Zustande unbekannten Säure $N(SO_3K)_3 \cdot 2H_2O$ entsteht nach Claus (zum Teil mit Koch[358]), der ebenso wie vor ihm Frémy[359]) die erst von Berglund[360]) ermittelte Zusammensetzung des Salzes noch nicht genau kannte, beim längeren Stehen eines Gemenges von KNO_2 (1 Teil) und K_2SO_3 (4 Teile) in wäßriger Lösung: $NO_2K + 3\,K_2SO_3 + 2\,H_2O = N(SO_3K)_3 + 4\,KOH$. Die ausgeschiedenen Kristalle können aus alkalischer Lösung umkristallisiert werden, und man erhält dann das Salz in langen, dünnen, silberglänzenden Nadeln, welche nach Fock[361]) dem rhombischen System angehören. Das leichter lösliche Natriumnitrilosulfonat entsteht nach Divers und Haga[362]) beim Einleiten von SO_2 in eine möglichst konzentrierte Lösung von $NaNO_2$ (2 Mol) und Na_2CO_3 (3 Mol) in Wasser. Es kristallisiert mit $5\,H_2O$ in kurzen glänzenden Prismen. Mit KCl liefert es in wäßriger Lösung nach Raschig[363]) das gemischte Salz $N{(SO_3K)_2 \atop SO_3Na}$ mit konzentrierter $BaCl_2$-Lösung nach Divers und Haga (l. c.) ein Barium-Natrium- oder ein Bariumnitrilosulfonat. Das Ammoniumsalz kristallisiert mit $2\,H_2O$.

Die nitrilosulfonsauren Salze werden äußerst leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure hydrolysiert, dabei zeigt sich, wie Wagner[364]) durch Geschwindigkeitsmessungen fand, daß man es mit zwei mit verschiedener Geschwindigkeit sich abspielenden Vorgängen zu tun hat: dem fast momentanen Übergang in die Salze der Imidosulfonsäure $HN(SO_3H)_2$ und der langsam erfolgenden

Hydrolyse dieser letzteren zu Amidosulfonsäure. Wie bei diesen beiden letzteren Säuren so wird auch bei der Nitrilosulfosäure die Hydrolyse der N — S-Bindungen durch Gegenwart von H·-Ionen beeinflußt und die Nitrilosulfonate sind daher nur in alkalischer Lösung beständig.

Imidosulfonsäure, $HN(SO_3H)_2$. Bildet sich wie zuerst H. Rose[364]) Jacquelain[365]) und Woronin[366]) gefunden haben, als NH_4-Salz aus NH_3 und SO_3 nach der Gleichung $4NH_3 + 2SO_3 = NH_3 \cdot HN{<}^{SO_3NH_4}_{SO_3NH_4}$ oder nach Berglund (l. c.) aus NH_3 und SO_3HCl

$$2SO_3HCl + 5NH_3 = 2NH_4Cl + NH{<}^{SO_3NH_4}_{SO_3NH_4}$$

oder endlich, wie soeben erwähnt, durch Hydrolyse der Nitrilosulfonate [nach Claus und Frémy (l. c.)]. Die Identität der auf diesen drei Wegen entstehenden Salze wies Berglund nach.

Zur Darstellung benutzt man am zweckmäßigsten die Hydrolyse der nitrilosulfonsauren Salze, wobei man aber, da auch die Imidosulfonate weiter hydrolysiert werden können, besonders vorsichtig operieren muß. Nach Claus verfährt man so, daß man das Kaliumnitrilosulfonat in alkalischer Lösung zum Sieden erhitzt und dann erkalten läßt. Nach Frémy wird es mit verdünnter H_2SO_4 angefeuchtet, längere Zeit stehen gelassen, mit kaltem Wasser gewaschen, und das gebildete imidosulfonsaure Kalium durch Umkristallisieren gereinigt. Nach Divers und Haga endlich (die nebst Berglund die Imidosulfonate am eingehendsten untersucht haben[367])), wird aus der, wie vorhin beschrieben, erhaltenen Lösung des Natriumnitrilosulfonats SO_2 durch einen Luftstrom verjagt, die Lösung mit Na_2CO_3 schwach alkalisch gemacht und eingedampft, wobei erst Na_2SO_4, dann $NH(SO_3Na)_2$ ausfällt. Die aus dem Bleisalz mit H_2S freigemachte Säure ist, wie schon Berglund fand, sehr unbeständig und geht leicht in Amidosulfonsäure über. Sie gibt Salze von der Formel $NH(SO_3Me)_2$ und $NMe(SO_3Me)_2$ z. B. $HN(SO_3Na)_2 \cdot 2H_2O$, $HN(SO_3K)_2$, $HN(SO_3NH_4)_2$ (siedet unzersetzt bei 357°) $NaN(SO_3Na)_2 \cdot 12H_2O$, $KN(SO_3K)_2 \cdot H_2O$, $NH_4N(SO_3NH_4)_2 \cdot H_2O$, von denen die letzteren durch CO_2 in die ersteren übergeführt werden können, weniger löslich und weniger unbeständig wie die ersteren sind, die schon durch Wasser allmählich einen Sulforest unter Bildung von Amidosulfonaten abspalten. Ähnlich wie Kalium, Natrium und Ammonium bilden auch Ca, Sr, Ba, kristallisierte saure und basische Salze, $HN(SO_3K)_2$ und $HN(SO_3NH_4)_2$ geben auch Doppelsalze mit $NaNO_3$; mit Pb wurde ein leicht lösliches saures Salz und unlösliche basische Salze, z. B $HOPb \cdot N(SO_3 \cdot Pb \cdot OH)_2$, mit Ag wurden $AgN(SO_3Na)_2$, $AgN{}^{SO_3Na}_{SO_3Ag}$, $AgN(SO_3Ag)_2$ und mit $HgHg{<}^{N(SO_3Na)_2}_{N(SO_3Na)_2}$ und kompliziert zusammengesetzte basische Mercuri- und Mercurosalze erhalten. In den Quecksilbersalzen (in denen das Hg am Stickstoff steht), ist die Hg-N-Bindung keine besonders feste, da das Hg leicht durch HNO_3 herausgenommen wird. Die von Berglund angenommene Existenz einer besonders fest zusammengefügten Säure $HgN(SO_3H)_2$ wurde von Divers und Haga nicht bestätigt. Beim Erhitzen zersetzen sich die Alkalisalze unter Bildung von Sulfiten, die Schwermetallsalze unter Bildung von Sulfiden. Das Ba-Salz zersetzt sich unter Explosion.

Die Hydrolyse der Imidosulfonate findet nach der Gleichung

$$NH(SO_3Me)_2 + H_2O = NH_2SO_3Me + HO \cdot SO_3Me$$

statt und ihre Geschwindigkeit ist gut meßbar. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante muß berücksichtigt werden, daß die entstehenden $H^{\cdot}$-Ionen die Hydrolyse katalytisch beschleunigen, so daß die Konstante für die Reaktion erster Ordnung $K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$ (wo a die ursprüngliche Konzentration des Imidosulfonats bedeutet) durch $K = \frac{1}{t(a+b)} \log \frac{b+x}{a-x} \cdot \frac{a}{b}$ ersetzt werden muß, wo b die von vornherein zur Beschleunigung zugesetzte Menge der Säure bedeutet. Es wurden z. B. von Wagner (l. c.) bei 42° folgende Werte erhalten

t	b + x	a — x	$K \cdot 10^{-6}$
Anfang	7,58 (= b)	5,28 (= a)	—
15	8,31	4,55	542
25	8,77	4,09	542
35	9,17	3,69	530
45	9,64	3,22	551
55	10,00	2,86	546
65	10,27	2,59	527
75	10,56	2,30	523
85	10,83	2,03	521
95	11,05	1,81	514
105	11,30	1,56	521
Ende	12,86	—	—

Amidosulfonsäure, NH_2SO_2OH, wird gebildet: 1. durch Hydrolyse der Imido- und der Nitrilosulfonsäure; auf diesem Wege ist sie schon in unreiner Form von H. Rose (l. c.) durch Fällen des (von ihm als Sulfatammon bezeichneten) imidosulfosaurem NH_3 mit Bleiacetat und Zerlegen des Bleisalzes mit H_2S erhalten worden; Berglund (l. c.) erhielt aus imidosulfonsauren Salzen das Ba-Salz der Säure. Raschig (l. c.) stellte dann in ganz reiner Form das K-Salz dar durch Hydrolyse des nitrilo- und des imidosulfonsauren Kaliums, Fällen der gebildeten H_2SO_4 mit $CaCO_3$, Eindampfen des Filtrats und fraktionierte Kristallisation. 2. Sehr bequem entsteht die Säure nach Raschig (l. c.) (vgl. auch Krafft und Bourgeois[368]) durch Einwirkung von SO_2 auf NH_2OH. Man sättigt eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit SO_2, läßt einige Zeit stehen und dampft ein. Von den sonstigen Bildungsweisen der Amidosulfonsäure, die sich natürlich zur Darstellung nicht eignen, sei noch erwähnt die Entstehung aus stickoxydschwefligsaurem Kali durch Reduktion nach Divers und Haga[369]) und aus der Hydroxylaminsulfosäure (auch nach Divers und Haga[370])), welche, wie bei dieser erwähnt werden wird, in Gestalt ihres Kupfersalzes einem Oxydations-Reduktionsprozeß unterliegt.

Die Amidosulfonsäure selbst, die man z. B. aus dem Silber- oder Bleisalz freimachen und in fester Form durch Eindampfen ihrer wäßrigen Lösung oder durch Ausfällen mit konzentrierter Schwefelsäure nach Divers und Haga[371]) isolieren kann, stellt eine starke einbasische Säure dar, welche der Jodsäure in ihrer Stärke nahe kommt. Von Sakurai[372]) wurden die folgenden molekularen Leitfähigkeiten Λ_v (in rez. Ohm) bei 25°, von Hantzsch und Stuer[373]) bei 0° gefunden:

	25° (Sakurai)		0° (Hantzsch und Stuer)	
v	Λ_v	α = Diss.-Grad	v	Λ_v
32	295,8	79,1	75,7	215,1
64	324,9	86,9	151,4	228,2
128	341,9	91,4	302,8	239,0
256	359,2	96,0	605,6	244,0
512	362,0	96,8	1211,2	246,5.
1024	366,5	98,0.		
	Natriumsalz			
32	84,25			
1024	94,51.			

Die Amidosulfonsäure schmilzt bei 205° unter Zersetzung, wobei Ammoniumpyrosulfat und Imidosulfonat gebildet werden. Die wäßrige Lösung der Säure wird langsam hydrolysiert unter Bildung von Ammoniak und Schwefelsäure — eine Zersetzung, die dank der Leichtlöslichkeit des amidosulfonsauren Bariums leicht erkannt werden kann. Etwas schneller erfolgt die Zersetzung beim Kochen und auf Zusatz von Säuren, immerhin ist sie aber noch eine so langsame, daß die Geschwindigkeit nicht gemessen werden konnte (Wagner, l. c.). Beim Erwärmen mit Alkoholen geht die Säure nach Krafft und Bourgeois (l. c.) in alkylschwefelsaures Ammoniumsalz über: $NH_2 \cdot SO_3H + R \cdot OH = SO_2{<}^{OR}_{ONH_4}$.

Von den Salzen der Amidosulfonsäure sind außer dem Na-Salz auch das Ag-, Pb-, Cu-Salz in Wasser löslich. Aus dem Ag-Salz und Jodäthyl entsteht nach Paal und Kretschmer[374]) der Äthylester der Säure als zähe in Wasser und Alkohol lösliche, in Äther unlösliche Flüssigkeit. Silbernitrat und KOH geben mit Amidosulfonsäure eine kolloidale ockergelbe Substanz, die vielleicht die Konstitution $Ag\text{-}HN\text{-}SO_3K$ besitzt (Divers und Haga). Auch in der aus Mercurisalzen oder HgO entstehenden Verbindung $(OH)_2Hg_3N_2(SO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ scheint sich das Quecksilber am N zu befinden. Wasserfreie Salze der $NH_2 \cdot SO_3H$ werden beim Erwärmen teils unter Bildung von Imidosulfonaten (und NH_3), teils unter Bildung von Sulfaten zersetzt; das Ba-Salz liefert dabei auch Schwefelstickstoff. Charakteristisch ist für die Salze mit organischen Basen die Umlagerung, die sie nach Paal und Kretschmer beim Erwärmen erleiden: $H_2N \cdot SO_3H \cdot NH_2R \longrightarrow RNH \cdot SO_3H \cdot NH_3$ und die zu Ammonsalzen der am N substituierten Amidosulfonsäuren führt; diese letzteren können auch aus Aminen und $ClSO_3H$ oder SO_3 oder aus substituierten Hydroxylaminen und SO_2 entstehen. Sie sind in ziemlicher Anzahl bekannt.

Sulfamid, $NH_2SO_2NH_2$. Das Diamid der Schwefelsäure, welches neben einer Reihe anderer Körper (unter denen wahrscheinlich das Ammoniumsalz des Sulfimids, das Trisulfimid und das damit isomere Sulfomelid sich befinden), bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Ammoniak entsteht, ist zuerst in unreinem Zustande von Regnault[375]), dann von Traube[376]), rein in den letzten Jahren von Hantzsch und Holl[377]) und von Ruff[378]) erhalten worden. Zur Darstellung sättigt man entweder nach Hantzsch und Holl eine Ligroinlösung von SO_2Cl_2 mit NH_3, fällt aus der von Ligroin befreiten wäßrigen Lösung der Reaktionsprodukte nach der Entfernung des Chlors mit PbO erst das Silbersalz des Trisulfimids, entfernt dann das Sulfomelid und isoliert schließlich das Silbersalz des Sulfamids, zerlegt dieses durch die berechnete Menge HCl und kristallisiert das unreine Sulfamid mehrere Male aus heißem Alkohol (das erstemal unter Zusatz von $BaCO_3$) um; oder

man arbeitet nach Ruff in Chloroformlösung, indem man zu mit NH_3 gesättigtem Chloroform mit $CHCl_3$ verdünntes SO_2Cl_2 bringt, die ausgeschiedene Masse unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei 100° trocknet, mit Sand verreibt und das Sulfamid mit Essigester extrahiert. Das Sulfamid bildet sich ferner nach Divers und Ogawa[379]) und zwar scheinbar recht glatt bei der Zersetzung von Ammoniumimidosulfit und entsteht auch bei der Hydrolyse von Imidosulfamid (Hantzsch und Stuer[373])).

Das Sulfamid stellt farblose, anscheinend rhombische Tafeln vom Schmelzpunkt 91,5° (Hantzsch und Holl) und 93° (Ruff) dar, ist nicht hygroskopisch, aber leicht löslich in Wasser, wenig in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Methylalkohol und hat in Lösungen fast gar keine sauren Eigenschaften: die Leitfähigkeit einer n/16-Lösung ist nur dreimal so groß wie die des Wassers. Schon unter 100° verliert Sulfamid Ammoniak, oberhalb von 250° zersetzt es sich vollständig. Die Lösung in Wasser wird durch Säuren vollständig hydrolysiert (zu NH_3 und H_2SO_4), mit Alkalien entsteht Amidosulfonsäure. Das Molekulargewicht in Wasser wurde normaler Weise zu 96,8 gefunden. Mit Schwermetallen (Ag, Hg, Pb) bildet das Sulfamid Verbindungen, die augenscheinlich das Metall in nichtdissoziierter Form am Stickstoff enthalten. Am besten untersucht ist die weiße lichtbeständige Ag-Verbindung, die mit KOH kein Silberoxyd abspaltet.

Entsprechend dem auf Seite 89 Gesagten treten beim Sulfamid beim Lösen in flüssigem Ammoniak saure Eigenschaften zutage. Die Lösung leitet gut den elektrischen Strom und liefert nach Franklin und Stafford[380]) mit Kaliumamid das Mono- und das Dikaliumsalz $SO_2N_2H_3K$ und $SO_2N_2H_2K_2$, über deren Konstitution (d. h. darüber, ob das Metall an Stickstoff oder Sauerstoff gebunden ist) sich noch nichts sagen läßt.

Aus Sulfurylchlorid und primären oder sekundären Aminen entstehen die substituierten Sulfamide $SO_2(NHR)_2$ und $SO_2(NR_2)_2$, von denen man verschiedene Repräsentanten kennt, und die wie das Sulfamid weder ausgeprägte basische noch saure Eigenschaften besitzen.

Sulfimid, $O_2S:NH$. Das Imid der Schwefelsäure, welches sich zum Sulfamid verhalten müßte wie Cyansäure OCNH zum Harnstoff $OC(NH_2)_2$, ist noch nicht isoliert, findet sich aber nach Hantzsch und Stuer (l. c.) vielleicht unter den leicht flüchtigen Einwirkungsprodukten von Ammoniak auf Sulfurylchlorid. Dagegen sind zwei polymere Modifikationen des Sulfimids bekannt, das Trisulfimid und das Sulfomelid, welche wahrscheinlich der Cyanursäure und dem Cyamelid entsprechen:

```
        CO                                C=NH
       /  \                              /    \
     NH    NH                           O      O
     |     |   Cyanursäure              |      |        Cyamelid
     CO    CO                     HN=C          C=NH
       \  /                              \    /
        NH                                 O

        SO2                              O=S=NH
       /   \                             /    \
     NH     NH                          O      O
     |      |   Trisulfimid           O  :     :  O      Sulfomelid
     SO2    SO2                          >S     S<
       \   /                           HN   \  /  NH
        NH                                   O
```

Trisulfimid, $(SO_2NH)_3$. Das Trisulfimid ist bloß in Form von Estern und Salzen isoliert, frei nur in Lösungen nachgewiesen worden. Es läßt sich in der erwähnten Weise aus den Reaktionsprodukten zwischen Ammoniak und Sulfurylchlorid in Form des Silbersalzes isolieren. Ferner geht Sulfamid nach Traube[376], Hantzsch und Holl[377] beim Erhitzen in ein saures Trisulfimid-Ammoniumsalz über, welches wahrscheinlich unter NH_3-Verlust aus dem Umlagerungsprodukt

$$3SO_2(NH_2)_2 \longrightarrow [SO_2 \cdot NH \cdot NH_3]_3$$

entsteht (Harnstoff liefert unter diesen Bedingungen bekanntlich bloß Cyanursäure); man fällt aus der Imidosulfosäure enthaltenden wäßrigen Lösung der Schmelze das Ag-Salz des Trisulfimids und reinigt es durch Umkristallisieren. Eine wäßrige Lösung des Trisulfimids, welche stark sauer reagiert, aus Carbonaten CO_2 austreibt und bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahrt werden kann, während sie sich beim Eindampfen zersetzt, kann man aus dem Silbersalz mit der berechneten Menge HCl erhalten. Für die molekulare Leitfähigkeit [ber. auf $(SO_2NH)_3$] wurde gefunden

v	Λ_v	v	Λ_v	Ag-Salz v	Ag-Salz Λ_v
69,3	709,2	554,6	754,2	384	171,0
138,7	733,5	1109,3	761,7	1536	238,2
277,5	746,7	2218,6	772,8		

das K-, Na-, NH_4-Salz des Trisulfimids sind wasserfrei, das Ba-Salz kristallisiert mit Wasser: $[(SO_2N)_3''']_2 \cdot Ba_3 \cdot 6H_2O$. Für die molekulare Leitfähigkeit des Kaliumsalzes wurde gefunden:

v	48	384	3072
Λ_v	266,8	376,3	441,6

Daß dem Trisulfimid die polymere Formel zukommt, folgt aus der Molekulargewichtsbestimmung des Silbersalzes in Pyridinlösung (worin es als Pyridinverbindung $(SO_2N)_3Ag_3 \cdot 6C_5H_5N$ enthalten ist) und aus der Molekulargewichtsbestimmung des Methylesters $(SO_2N \cdot CH_3)_3$, welcher aus dem Ag-Salz und Jodmethyl entsteht (fester Körper vom Schmelzpunkt 121°). Was die Konstitution betrifft, so liegt dem stark sauren Trisulfimid in wäßriger Lösung und seinen Salzen wahrscheinlich die tautomere OH-Formel

```
          N    O
   O    /   \ //
    \\ S      S—OH
  HO /  ‖     |
       N     N
         \  //
          S—OH
          \\
           O
```

zugrunde, während der Methylester, welcher bei der Spaltung Methylamin liefert, sich von der Imidoform

```
        NH
      /    \
  SO2       SO2
   |         |
  HN        NH
      \    /
       SO2
```

ableitet. Wahrscheinlich ist das Trisulfimid in dieser letzteren Form auch in indifferenten Lösungsmitteln, in denen es zum Imidosulfamid aufgespalten wird, enthalten.

Sulfomelid, $\left(-O-S\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown NH}\right)_3$, scheidet sich nach Hantzsch und Stuer[373]) als Ammoniumsalz ab, wenn man nach der Umsetzung von NH_3 und SO_2Cl_2 in Ligroin das letztere möglichst abdestilliert, den Rückstand bei 60°—70° mit Wasser durchschüttelt und die wäßrige Lösung erkalten läßt. Aus dem Ammoniumsalz läßt sich auch das Ba-Salz rein darstellen, während die H-Verbindung bloß in Lösung bekannt ist.

Imidosulfamid, $NH_2SO_2 \cdot NH \cdot SO_2NH_2$, will bereits Mente[381]) durch Einwirkung von carbaminsaurem Ammoniak auf stark abgekühltes Pyrosulfurylchlorid erhalten haben. Dieses Produkt dürfte nach Untersuchungen von Hantzsch und Holl[377]) und Hantzsch und Stuer[373]), die das unzweifelhafte Imidosulfamid durch Hydrolyse des Trisulfimids gewonnen haben, wohl etwas anderes gewesen sein.

Man erhält das Imidosulfamid, wenn man Trisulfimidsilber mit H_2S oder Blausäure zersetzt, in Form farbloser, bei 160° schmelzender Kristalle, die sowohl in Äther wie in Wasser sich lösen. Der Lösungsvorgang im Wasser ist auch in der Kälte mit einem vollständigen Zerfall in Sulfamid und Amidosulfonsäure verbunden, so daß z. B. die Leitfähigkeit der Lösung genau die der Amidosulfonsäure ist. Auch bei Molekulargewichtsbestimmungen erhält man etwa den dritten Teil (69,3) des berechneten Wertes (193). Entsprechend der Anwesenheit zweier Säurereste am Stickstoff ist das Imidosulfamid ein Körper von sauren Eigenschaften. In einer Ammoniakatmosphäre verwandelt er sich in das Salz $NH_4 \cdot N(SO_2NH_2)_2$, in Alkalien, durch deren Gegenwart der hydrolytische Zerfall zurückgedrängt wird, löst es sich unter Bildung von Alkalisalzen, die allerdings in fester Form nicht isoliert worden sind. Dagegen läßt sich die Silberverbindung $AgN(SO_2NH_2)_2 \cdot 1\frac{1}{2} H_2O$ darstellen, die im kochenden Wasser leicht löslich ist, und das Silber augenscheinlich fest an den Stickstoff gebunden enthält.

Amide organischer Säuren. Derivate des Ammoniaks, in dem ein oder mehrere Atome durch Reste organischer Säuren ersetzt sind, stellen eine ungemein umfangreiche Klasse von Verbindungen dar, deren große praktische Wichtigkeit schon aus der Tatsache erhellt, daß auf den Amidtypus die sämtlichen Eiweißkörper bezogen werden können. Außer den Amiden, in denen die Reste RCO — der carboxylhaltigen Carbonsäuren, die Reste $\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup}{\diagdown}CO$ der Kohlensäure und $\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup}{\diagdown}CS$ der geschwefelten Kohlensäure, der Rest CN — der Cyansäure vorkommt, kennt man auch eine Reihe gemischter Amide, in denen gleichzeitig RCO-, CN-, RSO_2- und endlich Halogen an den Stickstoff gebunden sind. Was den allgemeinen chemischen Charakter dieser Verbindungen betrifft, so kann man im Einklang mit dem auf Seite 89 Gesagten wiederholen, daß die organischen Säureamide gegenüber den Derivaten des Ammoniaks mit nicht sauren Alkylresten eine allerdings in sehr verschiedenem Grade verminderte Basizität und verstärkte Acidität zeigen und daß die organischen Säureimide zum großen Teil ausgeprägte Säuren ohne Additionstendenz und basische Eigenschaften sind.

Vermöge ihres schwach sauren Charakters sind die Säureamide mit

einem sauren Rest kaum befähigt, mit Alkalien in wäßriger Lösung Salze zu liefern. Man findet nur oft bei ihnen und auch bei den Imiden mit zwei Säureresten die Eigenschaft, ein am Stickstoff befindliches Wasserstoffatom mit Vorliebe gegen Schwermetalle (vor allem Ag und Hg) auszutauschen, doch kommt diesen Verbindungen, die das Schwermetall in sehr fester, nicht dissoziierbarer Bindung mit dem N enthalten, kaum der Charakter von Salzen zu (vgl. die Versuche von Ley und Schäfer[382]). Wie das Sulfamid, so sind auch viele Amide organischer Säuren im flüssigen Ammoniak Leiter und bilden mit Metallamiden (wie Kaliumamid), zum Teil auch mit Metallen (z. B. Mg) Salze.

Wie sehr das ammoniakalische Medium gerade bei diesen stickstoffhaltigen Körpern die Dissoziation zu fördern imstande ist, zeigen die Untersuchungen von Franklin und Kraus[383]), aus denen hervorgeht, daß selbst die eben erwähnten Schwermetallverbindungen in ammoniakalischen Lösungen dissoziiert sind — wahrscheinlich, indem NH_3 sich komplex an das Schwermetall addiert und so dessen Verbindungsbestreben mit dem Stickstoff auf diese Weise gesättigt wird (über etwas Ähnliches vergleiche auch bei Tschugaeff[384])).

Die Fähigkeit, sich komplex an H oder an Metall zu addieren, kommt noch einer ganzen Reihe von Säureamiden zu: daß die Verstärkung des H·-Ions durch das Säureamid als Neutralteil keine sehr große ist, erhellt schon daraus, daß die Säuresalze der Amide auf ein Säurewasserstoffatom in der Regel mehrere Moleküle Amid enthalten (vgl. die Zusammenstellung solcher Salze von Werner[385])). In wäßriger Lösung findet weitgehende Dissoziation unter Freiwerden von Säure statt.

Was die Imide mit zwei Säureresten, z. B. $(R \cdot CO)_2NH$, $RCONH \cdot SO_2R$, $RCONH \cdot CN$, $RCONH \cdot Br$, betrifft, so stellen sie nach den Untersuchungen von Hantzsch und Voegelen[386]) und Hantzsch und Dollfuß[387]) in freier Form und indifferenten Lösungsmitteln durchaus neutrale, in wäßriger Lösung mehr oder weniger saure Verbindungen dar, die in wäßriger Lösung nicht hydrolytisch gespaltene Salze bilden und daher wahrscheinlich dem Typus der Pseudosäuren zuzurechnen sind, so daß die Salze der Formel

$$BrN = C(ONa) - R$$

usw. entsprechen. Bemerkenswert ist, daß in einem Säureamid $RCONH_2$ durch Einführung eines zweiten kohlenstoffhaltigen Restes (RCO oder CN) mehr als durch Einführung von Halogen an Stelle von Wasserstoff die sauren Eigenschaften verstärkt werden.

Schwefelstickstoff und Derivate. Während man die als normales Nitrid des Schwefels zu betrachtende Verbindung N_4S_3 nicht kennt, sind einige offenbar komplizierter gebaute Stickstoffschwefelverbindungen bekannt, über deren Natur mit Ausnahme des festen Schwefelstickstoffs N_4S_4 man nichts Genaues weiß.

Fester Schwefelstickstoff, N_4S_4. Anders als auf substituierte Amine (vgl. S. 105) wirkt sog. Schwefeldichlorid SCl_2 auf Ammoniak ein. Es wird nicht allein Salzsäure abgespalten unter Bildung eines Körpers HNS oder eines Polymeren, sondern es findet zugleich auch eine Abspaltung von Wasserstoff statt und man gelangt zu einer Verbindung von der empirischen Zusammensetzung NS, welcher man früher die doppelte Formel N_2S_2 erteilte, die in neuerer Zeit noch einmal zu N_4S_4 verdoppelt worden ist.

Der feste Schwefelstickstoff ist zuerst von Gregory[388]) und Soubeiran[389]) in unreinem, später von Fordos und Gélis[390]) in reinem Zustande erhalten und dann namentlich von Michaelis[391]), Schenck[392]), Muthmann (mit Seitter und Clever)[393]), Andreocci[394]) und Ruff[395]) (und seinen Mitarbeitern Geisel und Thiel) untersucht worden. Er bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak sowohl auf das Thionylchlorid (Michaelis) als auch auf Schwefelmono- und -dichlorid, wobei man zweckmäßig Schwefelkohlenstoff (Fordos und Gélis) oder Benzol (Schenck) als Verdünnungsmittel benützt: nach der letzteren Methode wird trockenes Ammoniak so lange zu einer mit Eiswasser gekühlten Lösung von SCl_2 (250 g) in Benzol (2 l) geleitet, bis keine Einwirkung mehr zu bemerken ist und die Masse sich schön orangerot gefärbt hat, der hauptsächlich aus Schwefelstickstoff, Schwefel und Salmiak bestehende Niederschlag wird durch Wasser von Chlorammonium und durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff resp. durch Extraktion vom Schwefel befreit. Die Benzolmutterlauge liefert beim Abdampfen der größeren Hälfte des Lösungsmittels noch schöne Kristalle von N_4S_4. Das Produkt kann durch Umkristallisieren aus Benzaldehyd gereinigt werden. Wahrscheinlich ist bei der Reaktion vorwiegend Vierfachchlorschwefel beteiligt gemäß der Gleichung (Ruff, l. c.):

$$12SCl_4 + 16NH_3 = 3S_4N_4 + 4N + 48HCl,$$

während S_2Cl_2 nur wenig S_4N_4 und viel Schwefel liefert.

Eine sehr einfache Darstellung des Schwefelstickstoffs beruht auf dem Verhalten von Schwefel zu flüssigem Ammoniak. Die zwischen diesen beiden Körpern stattfindende Reaktion — der Schwefel wird von flüssigem Ammoniak mit intensiver roter Farbe aufgenommen — wurde von früheren Beobachtern (Gore[396]), Franklin und Kraus[397]), Hugot[398])) als einfacher Lösungsvorgang aufgefaßt. Moissan[399]) zeigte dann, daß es sich hierbei um die Bildung einer bestimmten Verbindung, die er Sulfammonium nannte, handelt, und Ruff und Geisel klärten die Verhältnisse in der Weise auf, daß sie das Stattfinden einer umkehrbaren Reaktion zwischen S und NH_3 nach der Gleichung

$$10S + 4NH_3 \rightleftarrows 6H_2S + N_4S_4$$

bewiesen: ein Teil des Schwefels verbindet sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks zu Schwefelwasserstoff, welcher durch überschüssiges Ammoniak in Schwefelammonium übergeht, ein anderer Teil tritt mit den Ammoniakresten zu einer Verbindung des Schwefelstickstoffs mit Ammoniak (vgl. weiter unten) zusammen; wird H_2S zum Beispiel durch AgJ entfernt, so geht die Reaktion im Sinne des oberen Pfeils und die Lösung liefert nach dem Abfiltrieren des Schwefelsilbers und Verdunsten des Ammoniaks reinen Schwefelstickstoff. Wird hingegen die Sulfammoniumlösung verdunstet, so bleibt, indem die Reaktion von rechts nach links geht, bloß reiner Schwefel zurück. Wird endlich Schwefelstickstoff in Ammoniak gelöst, mit einer Lösung von H_2S in Ammoniak vereinigt und verdunstet, so hinterbleibt wieder reiner Schwefel.

N_4S_4 entsteht endlich nach einer Beobachtung von Divers und Haga bei der Zersetzung von amidosulfonsaurem Barium (vgl. S. 97).

Der Schwefelstickstoff bildet rötlichgelbe Kristalle, die nach Nicklès[400]) dem rhombischen System, nach Artini[401]) dem monoklinen System ($a:b:c = 0,8806:1:0,8430$; $\beta = 89^0 20'$) angehören und einen schwach reizenden Geruch besitzen. Das spezifische Gewicht bei 15^0 ist gleich 2,2. Die Verbindung sublimiert bei 135^0 und schmilzt bei 178^0 (Schenck,

Andreocci). Durch Stoß und beim Reiben explodiert sie heftig, beim Erwärmen auf 170° tritt eine langsame Zersetzung ein (Hoitsema[402]), bei einer Temperatur von 207° explodiert sie (Berthelot und Veille[403]): hierbei werden N, S und kleine Mengen N_4S_5 (vgl. dieses) gebildet. Der Schwefelstickstoff ist in Wasser unlöslich, löst sich hingegen in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Äther, flüssigem Ammoniak, verschiedenen tertiären Aminen und einigen anderen organischen Flüssigkeiten. Die auf kryoskopischem Wege ausgeführten Molekulargewichtsbestimmungen führten bei einer Reihe von Forschern (Schenck, Muthmann, Andreocci) übereinstimmend zu der Formel N_4S_4. Der Schwefelstickstoff ist eine endotherme Verbindung. Seine Bildungswärme beträgt nach Berthelot und Vieille[404]) —81900 cal.

Er wird sowohl von Wasser (bei längerem Kochen) als auch von wäßrigen Säuren und Alkalien angegriffen. Hierbei findet eine Sprengung der N—S-Bindung in der Weise statt, daß der N zu NH_3 wird und aus dem Schwefel eine Reihe von Sauerstoffsäuren (bei Gegenwart von Alkali hauptsächlich schweflige Säure und Thioschwefelsäure) entstehen. Trocknes HCl zersetzt N_4S_4 genau nach der Gleichung

$$N_4S_4 + 12HCl = 4NH_3 + \underbrace{4S + 12Cl}$$

(Ruff). Daraus folgt, daß der Schwefel mit 12 Valenzen an den Stickstoff gebunden ist und keine Stickstoffatome miteinander verknüpft sind. Dieses letztere ergibt sich auch aus dem Verhalten des Schwefelstickstoffs gegen sekundäre Amine, welche ihn nach Schenck unter Bildung von Thiodiaminen zersetzen

$$3N_4S_4 + 24HNR_2 = 12S(NR_2)_2 + 8NH_3 + 2N_2$$

und aus der Einwirkung von Reduktionsmitteln, durch welche der gesamte Stickstoff in Form von Ammoniak in Freiheit gesetzt wird, während der Schwefel in schweflige Säure, hydroschweflige Säure oder Schwefelwasserstoff übergeht resp. als elementarer Schwefel abgespalten wird.

Nach allem scheint S den positiven, N den negativen Bestandteil der Molekel zu bilden.

Schwefelstickstoff ist nicht nur in flüssigem Ammoniak leicht löslich, sondern vermag auch erhebliche Quantitäten gasförmigen Ammoniaks zu absorbieren. Eine Ammoniakschwefelstickstofflösung hinterläßt beim Verdunsten eine braunrote, in Wasser leicht lösliche Masse, die eine lockere Verbindung von N_4S_4 mit $2NH_3$ darstellt und durch Abdunsten des NH_3 N_4S_4 zurückliefert. Beim Behandeln einer Ammoniaklösung von N_4S_4 mit Jodblei erhält man einen olivgrünen Körper $PbN_3S_2H_3$, welcher als Verbindung von PbN_2S_2 (Dithiodiimidblei) mit 1 Mol NH_3 aufzufassen ist und leicht NH_3 unter Bildung des schwarzgefärbten PbN_2S_2 verliert. Mit HgJ_2 erhält man in analoger Weise eine Verbindung von 1 Mol NH_3 mit HgN_2S (Thiodiimidquecksilber). Die Salze leiten sich von zwei durch NH_3 gleichzeitig entstehenden Zerzetzungsprodukten des Schwefelstickstoffmoleküls ab und es läßt sich in dem Filtrat von der Bleiverbindung mit HgJ_2 der Quecksilberkörper, in dem Filtrat vom Thiodiimidquecksilber mit Bleijodid der Bleikörper fällen. Wie aus der Zersetzung mit Salzsäure hervorgeht, sind in diesen Schwefelstickstoffmetallverbindungen Pb und Hg an N und nicht an S gebunden, so daß für sie als wahrscheinliche Formeln die folgenden in Betracht kommen:

$$S\begin{matrix}\nearrow N \searrow \\ \searrow N \nearrow\end{matrix}Hg \quad \text{resp.} \quad S\begin{matrix}\cdot N \\ \searrow N = Hg\end{matrix}$$

und $S{=}S\langle{}^{N}_{N}\rangle Pb$ resp. $S{=}S\langle{}^{\nearrow N}_{\searrow N{=}Pb}$.

Daraus ergibt sich endlich als wahrscheinlichste Formel für den Schwefelstickstoff

$$\begin{array}{ccc} N{=}S & & S{=}N \\ | & & | \\ & N{=}S{=}N & \\ & \| & \\ & S & \end{array}$$

durch Ammoniak wird daraus ein Gemenge von

$$\begin{array}{ccc} N{=}S & & S{=}N \\ | & & | \\ NH_2 & & NH_2 \\ & + & \\ & HN{=}S{=}NH & \\ & \| & \\ & S & \end{array}$$

(totale Zusammensetzung N_4S_4, $2NH_3$)

gebildet, das unter Ammoniakverlust leicht wieder in Schwefelstickstoff übergeht.

Bei unvollständiger Einwirkung von NH_3 auf SCl_2 oder durch Einwirkung von SCl_2 in Schwefelkohlenstofflösung auf fertigen Schwefelstickstoff entstehen $N_4S_4 \cdot 2SCl_2$ als goldgelber körniger Niederschlag, $N_4S_4 \cdot SCl_2$ cochenillerote Flocken und $3N_4S_4$, $2SCl_2$ als gelbes Pulver (Fordos und Gélis). Chlor liefert mit Schwefelstickstoff die gelbe Verbindung $N_4S_4Cl_4$, Brom $N_4S_4Br_4$ (bronzefarben) und $N_4S_4Br_6$ (granatrot).

NO_2 liefert mit S_4N_4 eine weiße zerfließliche Verbindung NSO_4, die mit Wasser in Stickoxyd und Schwefelsäure zerfällt, mit $N_4S_4Br_4$ einen nur bei niedriger Temperatur beständigen Körper NSO. Alle diese Verbindungen, die zuletzt von Muthmann untersucht worden sind, harren noch einer näheren Aufklärung. Dasselbe gilt für eine Klasse von Verbindungen, welche zuerst von Demarçay[405]), später von Muthmann untersucht worden sind und als Thiotrithiazylverbindungen bezeichnet werden. Sie enthalten den Komplex N_3S_4 gebunden an eine Reihe von Säureresten (z. B. N_3S_4Cl, $N_3S_4NO_3$ usw.) und können aus Schwefelstickstoff am besten über das Thiotrithiazylchlorid erhalten werden, das aus N_4S_4 mit S_2Cl_2 oder Acetylchlorid entsteht. Über einige weitere Verbindungen von ähnlichem Typus und ebenso unaufgeklärter Konstitution vergleiche die Arbeiten von Demarçay.[406])

Flüssiger Schwefelstickstoff. N_2S_5 wurde von Muthmann und Clever[407]) durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Schwefelstickstoff bei 100° unter Druck erhalten

$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + S + 2CNS$$

und entsteht auch bei der Zersetzung des festen Schwefelstickstoffs und einiger der im vorhergehenden beschriebenen Derivate des Schwefelstickstoffs. Er stellt eine leicht bewegliche, leicht zersetzliche rote Flüssigkeit von jodähnlichem Geruch dar, die in der Kälte zu einer jodähnlichen Kristallmasse erstarrt, bei 10°—11° schmilzt und nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig ist. Das spezifische Gewicht bei 18° ist 1,901. In Wasser ist der flüssige Schwefelstickstoff unlöslich, löst sich aber in den meisten organischen Flüssigkeiten. Durch Wasser, Alkalien und Säuren wird er zersetzt unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Ammoniak. Welches die Konstitution der Verbindung ist

und in welcher Beziehung sie zum festen Schwefelstickstoff steht, ist noch ganz unklar.

Substituierte Amide des Schwefels. Ebensowenig wie man das normale Nitrid des Schwefels kennt, ist auch das Diamid $NH_2—S—NH_2$ und das Imid $NH = S$ bekannt; wohl aber sind organische Derivate von beiden bekannt. Verbindungen $R_2N \cdot S \cdot NR_2$ entstehen aus dem sogenannten Schwefeldichlorid SCl_2 und sekundären Aminen HNR_2 (mit S_2Cl_2 entstehen die Dithioverbindungen $R_2N—S—S—NR_2$) und zeichnen sich durch schwach basische Eigenschaften aus; von den Verbindungen $RN=S$ kennt man genauer bloß die Äthylverbindung, die aber die vierfache Molekulargröße besitzt (vgl. die Arbeiten von Michaelis[408]) und Lengfeld und Stieglitz[409])).

2. Hydroxylamin. Das Hydroxylamin oder Oxyammoniak NH_2OH hat man erst verhältnismäßig spät kennen gelernt. Es wurde im Jahre 1865 von Lossen[410]) entdeckt, war aber lange Zeit nur in Lösung und in Verbindung mit Säuren resp. mit Salzen bekannt, bis es Anfang der neunziger Jahre gelungen ist, die Verbindung auch in freiem Zustande zu isolieren. Man kann im allgemeinen über das Hydroxylamin sagen, daß es einerseits eine sehr große Analogie mit dem Ammoniak aufweist, sich aber andererseits von ihm nicht unwesentlich vor allem in zwei Punkten unterscheidet: in seiner Zersetzlichkeit und in dem starken Reduktionsvermögen.

Bildung und Darstellung. Die Bildungsweisen des Hydroxylamins lassen sich unter zwei Gesichtspunkten zusammenfassen: einerseits entsteht es durch Reduktion einer Reihe sauerstoffreicherer Verbindungen des Stickstoffs, andererseits durch Spaltung einiger seiner anorganischen und organischen Substitutionsprodukte.

Was die Reduktionsmethoden anbelangt, so gibt es unter den sauerstoffreicheren Derivaten des Stickstoffs wohl kein einziges, welches nicht imstande wäre, Hydroxylamin — oft allerdings nur in minimaler Ausbeute — zu liefern: a) Stickoxyd geht nach Jouve[411]) in geringer Menge in NH_2OH über, wenn man es mit H_2 gemengt über Pt-Schwamm bei Temperaturen zwischen 100°—120° leitet, in reichlicherer Menge, wenn es durch ein kochendes Gemenge von Zinngranalien und Salzsäure geleitet wird (Ludwig und Hein[412]), Divers und Haga[413])); b) Nitrite können Hydroxylamin bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, von Natriumamalgam (Frémy[414]), Maumené[415])), von hydroschwefliger Säure (Lidow[416])), von H_2S (Divers und Haga[417])), bei der Elektrolyse mit Hg als Kathode (Zorn[418])) liefern; c) Salpetersäure, ihre Salze und Ester liefern Hydroxylamin unter den verschiedensten Bedingungen: durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure, von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefelmetallen, Alkalimetallen, Mg, Al, Cd, Zn (Lossen[419]) Frémy, l. c., Maumené, l. c., Donath[420]), Bela v. Lengyel[421]), Divers und Haga[422])). Als praktischste unter diesen Methoden, die auch zur Entdeckung des Hydroxylamins geführt hat und in der ersten Zeit zu seiner Darstellung diente, ist die Reduktion des Salpetersäureäthylesters anzusehen. Heutzutage kennt man einen noch praktischeren Weg, der von der Salpetersäure zum Hydroxylamin führt, nämlich ihre elektrolytische Reduktion. Diese Reduktion, deren Ergebnis (vgl. bei der HNO_3) in außerordentlichem Maße vom Kathodenmaterial abhängt, führt in sehr guter Ausbeute zum Hydroxylamin, wenn man als Kathode Hg oder besser (wegen der bequemeren Handhabung) amalgamiertes

Blei verwendet (Tafel[423]), Böhringer und Söhne[424])). Beim Arbeiten mit 50prozentiger Schwefelsäure oder 25prozentiger Salzsäure unter Kühlung, Rühren und allmählichem Zufließenlassen der zu reduzierenden Salpetersäure können bei einer kathodischen Stromdichte von 120—160 Amp. über 80 Proz. Salpetersäure zu Hydroxylamin reduziert werden. Von geringen Mengen mitentstandenen Ammoniumsalzes kann das Hydroxylamin leicht durch Umkristallisieren aus Wasser getrennt werden.

Was die Entstehung des Hydroxylamins durch Spaltung seiner Substitutionsprodukte betrifft, so ist in der organischen Reihe am bekanntesten seine Bildung aus Oximen mit dem Komplex $>C:NOH$, welcher durch Hydrolyse in $>CO + H_2NOH$ übergeht (als Spezialfall möge die Bildung aus dem Quecksilbersalz der Knallsäure CNOH nach Carstanjen und Ehrenberg[425]) erwähnt werden), in der anorganischen Reihe ist am bekanntesten seine Bildung aus dem Monosulfo- und Bisulfoderivat $OHNH \cdot SO_3H$, $OH \cdot N(SO_3H)_2$, welche durch Hydrolyse in $OHNH_2$ und Schwefelsäure zerfallen können. Auch diese Reaktion bildet neben der Reduktion der Salpetersäure ein bequemes Darstellungsverfahren für H_2NOH; nach Divers und Haga[426]) erhält man nämlich Hydroxylaminsulfat, wenn man Natriumnitrit etwas unter 0^0 mit Natriumsulfit behandelt, das Reaktionsprodukt durch zweitägiges Erwärmen auf 90^0—95^0 hydrolysiert und nach dem Neutralisieren und Abfiltrieren des Natriumsulfats das schwefelsaure Hydroxylamin auskristallisieren läßt (vgl. auch die kleine Modifikation von Adams[427]) und ein ähnliches Verfahren von Raschig[428])).

Hydroxylamin entsteht endlich aus einer Reihe von organischen Mono- und Polynitroverbindungen (z. B. Nitromethan, Nitroform) sowohl durch Reduktion als auch durch Behandlung mit Säuren (vgl. z. B. Preibisch[429]), Meyer und Locher[430]), Tscherniak[431])), wobei eine Oxydation des C auf Kosten von N stattfindet.

Bei allen diesen Verfahren erhält man, da in saurer Lösung gearbeitet wird, Salze des Hydroxylamins. Lösungen der freien Base kann man aus dem Sulfat und Baryt (in Wasser) oder aus dem Chlorhydrat und Alkali (in Alkohol) gewinnen. Zur Darstellung des reinen Hydroxylamins können wegen der Flüchtigkeit des Körpers mit Wasserdämpfen wäßrige Lösungen nicht benutzt werden. Die Darstellung der reinen Base, an deren Existenzfähigkeit in freiem Zustande man lange zweifelte, gelang daher erst, als man zu andern Lösungsmitteln überging oder das Lösungsmittel ganz wegließ: 1. Crismer[432]) erhielt NH_2OH, als er die Zinkchloridverbindung $ZnCl_2 \cdot 2NH_2OH$ für sich erhitzte oder aus ihr das Hydroxylamin durch Erwärmen mit Anilin austrieb oder sie endlich bei Gegenwart von viel Äther mit NH_3 zersetzte und aus der Lösung den Äther abdestillierte. 2. Leichter läßt sich nach Lobry de Bruyn[433]) Hydroxylamin gewinnen, wenn eine aus $NH_2OH \cdot HCl$ und $NaOCH_3$ in Methylalkohol bereitete Lösung von NH_2OH erst unter wenig vermindertem Druck und dann nach dem Weggang der Hauptmenge des Methylalkohols unter stärker vermindertem Druck fraktioniert wird. Bei kleineren Mengen kann übrigens der Druck von Anfang an sehr erniedrigt werden, während es nach Brühl[434]) und Lobry de Bruyn[435]) bei größeren Quantitäten immer ratsamer ist, in der beschriebenen Weise zu arbeiten. 3. Noch bequemer und schneller führt nach Uhlenhuth[436]) die Destillation von tertiärem Hydroxylaminphosphat zum reinen Hydroxylamin. Wenn man das Salz mit freier Flamme im Vakuum erhitzt, so destilliert unter 13 mm Druck bei

135°—137° die Hauptmenge, bei etwas höherer Temperatur der Rest des Hydroxylamins in einer Ausbeute von über 40 Proz. rein über. Bei allen diesen Darstellungsmethoden ist Vorsicht nötig, da bei der Destillation oft schon kleine Mengen Hydroxylamin zur Explosion Anlaß geben können.[437])

Physikalische Eigenschaften des Hydroxylamins. Das Hydroxylamin ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, kristallisiert in Blättchen oder Nadeln, schmilzt nach Lobry de Bruyn (l. c.) bei 33,05°, nach Brühl (l. c.) bei 32°—33° und siedet unter 22 mm bei 56°—58°. Einmal geschmolzen bleibt es leicht in geschmolzenem Zustande. Das spezifische Gewicht beträgt nach Eykman[438]) $d^{14°}_{4°} = 1,227$, $d^{4°}_{4} = 1,204$, nach Brühl $d^{0}_{4} = 1,2255$, $d^{10}_{4} = 1,2156$, $d^{23,5}_{4} = 1,2044$ (bei Temperaturen über 10° bildet die Bestimmung des spezifischen Gewichts wegen der unter Gasentwicklung beginnenden Zersetzung Schwierigkeiten). Das feste NH_2OH besitzt bei 15° die Dichte 1,35. Die Brechungsindices betragen nach Brühl für die Li-Linie 1,43754, für H_α 1,43801, Na 1,44047, Tl 1,44323, H_β 1,44652, H_γ 1,45137. Die Molekularrefraktion (nach der n^2-Formel) beträgt für H_α 7,193, für Na 7,228, für H_γ 7,383; die Dispersion für H —H_α (0,19) zeigt einen sehr geringen Wert.

Das Hydroxylamin ist in Wasser äußerst leicht löslich und zerfließt an der Luft. Das spezifische Gewicht der Lösungen, welches allerdings wegen der Zersetzlichkeit nicht genau bestimmt werden kann, beträgt nach Bach[439]) 1,1323 bei einem Gehalt von 57,083 Proz. und 1,0587 bei 27,0083 Proz. Wie das Wasser, mischt sich Hydroxylamin in jedem Verhältnis mit Methyl- und Äthylalkohol und ist nach Lobry de Bruyn[440]) in anderen organischen Lösungsmitteln (Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigäther, Benzin) nur sehr schwer löslich. Wie das Wasser, ist es auch imstande, eine Reihe von Salzen aufzulösen.

Zersetzlichkeit. In freiem Zustande ist das Hydroxylamin nur bei niederer Temperatur einigermaßen beständig. Indessen tritt auch hier schon eine langsame Zersetzung ein, die bei Temperaturen über 15° immer deutlicher wird, an gasförmigen Produkten N_2 und N_2O liefert und nach Lobry de Bruyn[441]) wahrscheinlich so verläuft, daß ein Teil zu Ammoniak reduziert, ein anderer zu Sauerstoffverbindungen des N oxydiert wird, die dann mit dem NH_3 sich weiter umsetzen. Durch die Alkalinität des Glases wird die Zersetzung sehr gefördert. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (über 100°) steigert sich die Zersetzlichkeit bis zur Explosivität. In wäßriger Lösung bei Gegenwart von Alkali findet die Zersetzung nach Berthelot[442]) nach der Gleichung statt:

$$3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O \tag{1}$$

und nur zum geringen Teil nach der Gleichung

$$4NH_2OH = 2NH_3 + N_2O + 3H_2O, \tag{2}$$

nach Tanatar[443]) kehren sich die Verhältnisse durch Zusatz kleiner Mengen von Platinschwarz so um, daß Gleichung 2 die Hauptzersetzung ausdrückt.

Thermochemisches. Die Reaktion 1 wurde zunächst von Berthelot[444]) ohne Berücksichtigung von 2 zur Bestimmung der Bildungswärme des Hydroxylamins benutzt und es wurde entsprechend der negativen Bildungswärme des N_2O ein zu kleiner Wert gefunden (18100 cal). Durch Reduktion von Silbernitrat mit Hilfe von salpetersaurem Hydroxylamin (Thomsen[445])) und durch direkte Verbrennung des salpetersauren Hydroxylamins (Berthelot und André[446])) wurden später für die Bildungswärme höhere und unterein-

ander ziemlich gut übereinstimmende Werte: 24290 cal (Thomsen) und 23700 cal (Berthelot und André) gefunden.

Chemisches Verhalten. Was das chemische Verhalten des Hydroxylamins anbelangt, so ist es dem Ammoniak in bezug auf die Basizität, Art der Salzbildung, Verbindungsfähigkeit mit Metallsalzen, zum Teil auch in bezug auf das Verhalten bei der Alkylierung und Acylierung, alles Reaktionen, die wie beim Ammoniak in der Additionstendenz des Hydroxylamins ihre Erklärung finden, analog. Es unterscheidet sich vom Ammoniak, abgesehen von seiner Zersetzlichkeit, besonders noch durch seine starke Reduktionskraft.

Reduzierende Eigenschaften. In bezug auf sein Reduktionsvermögen gehört das Hydroxylamin zu den stärksten Reduktionsmitteln, die man kennt. Nach Messungen von Bancroft[447]) und von Neumann[448]) beträgt sein Reduktionspotential (die Konzentrationsangaben fehlen) in basischer Lösung —0,30 V, in saurer +0,4 V (gegen Wasserstoff). In freiem Zustande oxydiert es sich schon an der Luft unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und diese Oxydation kann sich, wenn es Ätznatron enthält, bis zu einer Entflammung steigern. Heftig, zum Teil unter Entflammung, wird es von Sauerstoff, von Halogenen, von festem $KMnO_4$ und anderen Oxydationsmitteln angegriffen. In wäßriger Lösung erfolgt die Oxydation des Hydroxylamins je nach den Oxydationsmitteln und den Konzentrationsverhältnissen zu verschiedenen Produkten. Chromtrioxyd in alkalischer Lösung wird wenigstens in der Kälte nicht verändert, in saurer Lösung oxydiert es das Hydroxylamin nach v. Knorre und Arndt[449]) zu Oxyden und Säuren des Stickstoffs, Wasserstoffsuperoxyd liefert nach Wurster[450]) und Tanatar[451]) Salpetersäure neben Stickstoff, Kaliumpermanganat kann nach Simon[452]) in saurer Lösung je nach der Natur der Säure verschiedene Oxydationsprodukte (Stickstoff, Stickoxydul, salpetrige Säure) liefern. Vanadinsäure gibt nach Hofman und Küspert[453]) reinen Stickstoff, nach v. Knorre und Arndt (l. c.) daneben auch etwas Stickoxydul. Am allerglattesten scheint die Einwirkung von Ferrisalzen zu verlaufen. Wenn man Hydroxylamin in schwach saurer Lösung mit Ferrisalzen zum Sieden erhitzt, und einige Minuten kocht, so wird sämtliches NH_2OH in N_2O unter Bildung von Ferrosalz übergeführt, und da letzteres bequem durch Titration bestimmt werden kann, so hat man darin nach Raschig[454]) eine genaue Bestimmungsmethode für das Hydroxylamin. (Vgl. hierzu die gegenteiligen Angaben von Leuba[455])). Nach Raschig[456]) wird aller Wahrscheinlichkeit nach das NH_2OH erst zum Nitroxyl oxydiert, welches dann unter N_2O-Abspaltung zerfällt. Auch durch die Carosche Säure findet nach Angeli und Angelico eine solche Oxydation zu Nitroxyl (vgl. dieses) statt. Sehr glatt verläuft ferner die Oxydation des Hydroxylamins mit Jod: nach Haga[457]) bei Gegenwart von Natriumcarbonat, wenn man eine allzu große Verdünnung und auf der anderen Seite eine allzu große Konzentration vermeidet, nach Adams[458]), der diese Methode für die beste Bestimmungsmethode des Hydroxylamins hält, bei Gegenwart von Natriumphosphat und bei nicht zu großer Verdünnung. Leicht reduziert werden endlich vom Hydroxylamin Schwermetallsalze: Gold-, Silber- und Quecksilbersalze, bei längerem Kochen auch Platinchlorid. Kupfersalze liefern in alkalischer Lösung sofort Kupferoxydulhydrat, eine Reaktion, mit deren Hilfe äußerst geringe Mengen Hydroxylamin (0,0001 g in 10 Litern Wasser) nachgewiesen werden können. Über die Reduktion Fehlingscher Lösung durch Hydroxylamin und die darauf begründete Bestimmung des letzteren

vergl. namentlich eine neuere Untersuchung von Jones und Carpenter.[459]) Es ist versucht worden, das Hydroxylamin auf Grund seiner reduzierenden Eigenschaften in die qualitative und quantitative Analyse einzuführen, so von Lainer[460]) und namentlich von Jannasch[461]) und Knoevenagel[462]) nebst ihren Mitarbeitern. Die Genauigkeit der dabei zu erzielenden Resultate wird indessen von manchen Seiten (vgl. z. B. Friedheim und Hasenclever[463])) in Zweifel gezogen.

Als sauerstoffhaltiges Ammoniakderivat ist das Hydroxylamin auf der anderen Seite zuweilen auch imstande, Oxydationswirkungen auszuüben. So oxydiert es nach Haber[464]) Eisenoxydulhydrat glatt zu Ferrihydroxyd, indem es selbst in Ammoniak übergeht (während in saurer Lösung das Gegenteil stattfindet), es wirkt ferner oxydierend auf die Salze des dreiwertigen Vanadins, Titans und Molybdäns und endlich auf verschiedene organische Verbindungen.[465]) Von Stähler[466]) ist kürzlich vorgeschlagen worden, die Reduktion des Hydroxylamins durch dreiwertiges Titan zu einer Bestimmung des Hydroxylamins zu verwenden.

Kondensationsreaktionen. Hydroxylamin liefert mit SO_2 in saurer Lösung, wie S. 96 erwähnt worden ist, Amidosulfonsäure. Es liegt am nächsten, diese Reaktion als einen Kondensationsvorgang zwischen NH_2OH und dem Ion HSO_3' aufzufassen (vgl. Raschig[467])). Gleichfalls als Kondensationsvorgang ist wohl die Reaktion zwischen NH_2OH und der salpetrigen Säure, die zu untersalpetriger Säure, und mit Estern der Salpetersäure, die zu Nitrohydroxylaminsäure führt, aufzufassen (vgl. bei diesen Säuren).

Basizität und Salzbildung des Hydroxylamins. Wäßrige Lösungen von Hydroxylamin reagieren wie wäßrige Ammoniaklösungen basisch und liefern mit Säuren Salze, die wie bei NH_3 durch Vereinigung der Komponenten (z. B. zu $NH_2OH \cdot HCl$) zustande kommen. Im Vergleich mit dem NH_3 ist das Hydroxylamin aber als eine viel schwächere Base zu betrachten, denn erstens reagieren wäßrige Lösungen seiner Salze deutlich sauer, und zweitens ist die Neutralisationswärme des Hydroxylamins eine geringere als beim NH_3: für HCl ist sie z. B. nach Thomsen[468]) 9260 cal, während sie für NH_3 12300, für KOH 13750 cal beträgt, für H_2SO_4 ist sie 10790 cal (für NH_3 14100, für KOH 15650); überträgt man auf das Hydroxylamin die Anschauung von Werner, so kommt man zu dem Schluß, daß die Additionstendenz von NH_2OH an das H·-Ion des Wassers eine geringe ist und die Reaktion $NH_2OH + H^{\cdot} \longrightarrow NH_2OH{\cdot}H^{\cdot}$ selbst bei Gegenwart einer Säure im Gegensatz zum NH_3 unvollständig verläuft. In rein wäßriger Lösung wird sie also noch unvollständiger verlaufen, die Konzentration der Kationen und OH'-Ionen muß geringer wie beim NH_3 sein; die quantitative Bestimmung der Stärke des Hydroxylamins als Base durch Leitfähigkeits- und andere Messungen konnte indessen wegen der Zersetzlichkeit des Hydroxylamins nicht ausgeführt werden und ebenso konnte wegen des partiellen Zerfalls des Ions $NH_3OH^{\cdot}$ in H· und NH_2OH seine Wanderungsgeschwindigkeit in Lösungen von Hydroxylaminsalzen nicht bestimmmt werden.

Charakteristisch und offenbar mit dem schwach basischen Charakter des Hydroxylamins im Zusammenhang stehend ist die Erscheinung, daß die Kapazität verschiedener Säuren dem Hydroxylamin gegenüber eine abnorm große ist, eine viel größere als z. B. dem stärker basischen Ammoniak gegenüber: Salze der Halogenwasserstoffsäuren vom Typus $(NH_3O)_2HX$, die in der Ammoniakreihe nur ein beschränktes Existenzgebiet aufweisen, sind in der

Hydroxylaminreihe durchaus beständig, während die Salze $NH_3O \cdot HX$ zuweilen viel schwieriger zu fassen sind. Ähnliches gilt z. B. auch für Phosphor- und Arsensäure. Es ist leicht möglich, daß in diesen Salzen das schwache Oxyammoniumion durch Hinzutritt von weiteren Hydroxylaminmolekülen verstärkt wird. Schwieriger zu deuten sind gemischte Alkali- resp. Ammoniakhydroxylaminsalze, wie z. B. $MoO_4HK(NH_2OH)_4$, $UO_4Na_2(NH_2OH)_2 \cdot 6H_2O$, $PO_3H_3(NH_2OH)NH_3$, über deren Natur man zurzeit noch keine feste Ansicht entwickeln kann, und in denen Hydroxylamin möglicherweise auch an den anionischen Teil komplex gebunden ist. Durch Schwerlöslichkeit zeichnet sich unter den Hydroxylaminsalzen namentlich das Trihydroxylaminphosphat aus.

Salze. Hydroxylaminchlorhydrat, $NH_2OH \cdot HCl$, ist das normale Chlorhydrat des Hydroxylamins und bildet sich immer bei Gegenwart einer genügenden Menge Salzsäure. Aus heißem Alkohol erhält man es in langen spießigen Kristallen oder in dünnen Blättern, die nach v. Lang[469]) dem monoklinen System angehören, bei 151° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen vollständig zersetzen. Das spezifische Gewicht beträgt nach Schiff und Monsacchi[470]) bei 17° 1,67, die Löslichkeit in Wasser bei dieser Temperatur 45,57 %; die Dampfdruckerniedrigung des H_2O durch das Salz beträgt nach Tammann[471]) (g = gr Salz in 100 gr H_2O, p = Depression in mm Hg)

g =	10,48	16,81	19,80	34,24
p =	34,2	54,8	65,6	109,5.

Die spezifischen Gewichte der Lösungen für 17° können als folgende Funktion des Gehalts angesehen werden: $D = 1 + 0{,}00425\,p + 0{,}0000095\,p^2$; dabei zeigt sich, daß bis zu einem Gehalt von ca. 28 % das Volumen der Komponenten in der Lösung eine Kontraktion erfährt (bei ca. 12 % liegt das Maximum der Kontraktion), von da ab eine Ausdehnung, so daß bei etwa 28 % keine Volumänderung wahrzunehmen ist.

p	D gef.	D ber.	Vol. V von 100 g Lösung	Vol. V_1 der Komponenten	$V_1 - V$.
40	1,1852	1,1852	84,373	83,950	+ 0,423
28	1,1260	1,1264	88,805	88,799	+ 0,006
20	1,0888	1,0888	91,481	92,033	— 0,192
14	1,0616	1,0614	94,198	94,457	— 0,259
10	1,0437	1,0435	95,814	96,075	— 0,261
7	1,0303	1,0302	97,056	97,287	— 0,231
5	1,0214	1,0215	97,898	98,095	— 0,197
3,5	1,0147	1,0150	98,553	98,698	— 0,145.

In Äthylalkohol ist das Salz schwer löslich, leichter löst es sich in Methylalkohol, von Äther wird es nicht aufgenommen. In unreinem Zustande zersetzt es sich leicht unter Bildung von Salmiak. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[472]) 75500, nach Thomsen[473]) 76510 cal, also sehr nahe der des festen Salmiaks. Die Lösungswärme ist —3650 cal nach Thomsen, und —3300 cal nach Berthelot.

Dihydroxylaminchlorhydrat, $(NH_2OH)_2 \cdot HCl$, entsteht, wenn man das normale Salz (42 g) gelöst in Wasser (48 ccm) mit einer Lösung von 20 g freiem Hydroxylamin in 260 g abs. Alkohol versetzt und die abgeschiedenen Kristalle mit Alkohol und Äther wäscht (Lossen[474])). Es schmilzt bei 85° unter Zersetzung, ist schwer löslich in abs. Alkohol, un-

löslich in Äther, leicht löslich in Wasser, und zerfließt an feuchter Luft. Aus Wasser kristallisiert es beim Verdunsten in langen, wahrscheinlich rhombischen Prismen. Aus der Mutterlauge von diesem Salz oder aus diesem Salz und dem normalen (durch gleichzeitiges Auflösen in Wasser) wurde noch eine dritte Verbindung Trihydroxylamindichlorhydrat, $3NH_2OH \cdot 2HCl$, in großen, vielleicht rhombischen Kristallen von Lossen (l. c.) isoliert, welche bei 95° unter Gasentwicklung schmilzt, in Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich ist und vielleicht ein Doppelsalz darstellt: denn aus der wäßrigen Lösung wird durch Alkohol das Salz $2NH_2OH \cdot HCl$ gefällt.

Hydroxylaminbromhydrat, $NH_2OH \cdot HBr$, wurde von Adams[458]) durch Umsetzung des Hydroxylaminsulfats mit Bariumbromid, Eindunsten des Filtrats von $BaSO_4$ und Ausziehen mit abs. Akohol erhalten. Es ist in Wasser leicht löslich (man erhält es bei langsamem Erkalten der Lösung in großen farblosen Kristallen), ziemlich löslich in Alkohol. Die Lösungen reduzieren stärker, wie die des Chlorhydrats.

Dihydroxylaminbromhydrat, $2NH_2OH \cdot HBr$, entsteht synthetisch aus $NH_2OH \cdot HBr$ und freiem NH_2OH. Es ist in Alkohol weniger löslich wie $NH_2OH \cdot HBr$. $3NH_2OH \cdot 2HBr$ konnte nicht erhalten werden (Adams).

Hydroxylaminjodhydrat, $NH_2OH \cdot JH$, bildet sich nur unter ganz besonderen Bedingungen: nach Wolffenstein und Groll[475]), wenn die Lösung der genau äquimolekularen Mengen Säure und Base im Vakuum bei höchstens 26° eingeengt wird; es stellt dann hellgelbe, sich bei 83° bis 84° explosionsartig zersetzende Nadeln dar, die äußerst leicht löslich in Wasser und Methylalkohol sind. Nach Adams (l. c.) erhält man das Salz als weißen, kristallinischen, leicht zersetzlichen Niederschlag aus JH und NH_2OH in Ligroin.

Dihydroxylaminjodhydrat und Trihydroxylaminjodhydrat, $2NH_2OH \cdot JH$ und $3NH_2OH \cdot JH$, bilden sich mit Vorliebe an Stelle des normalen Salzes; sie entstehen z. B. nach Piloty und Ruff[476]) und Dunstan und Goulding[477]) bei der Alkylierung des Hydroxylamins mit Jodalkylen neben alkylierten Hydroxylaminen.

Hydroxylaminperchlorat, $NH_2OH \cdot HClO_4$ (aus verdünnter Überchlorsäure und salzsaurem NH_2OH), stellt große, sehr hygroskopische Kristalle dar (Häußermann[478])).

Hydroxylaminsulfat, $2NH_2OH \cdot H_2SO_4$, wird direkt nach dem S 106 zur Darstellung des Hydroxylamins angegebenen Verfahren erhalten. Aus dem Chlorhydrat kann man es durch Abdampfen mit H_2SO_4 darstellen. Es kristallisiert aus Wasser in großen, nach von Lang (l. c.) monoklinen, nach Dathe[479]) triklinen Kristallen, und schmilzt nach Lossen (l. c.) bei 170°, nach Preibisch[479]) bei 140° unter Zersetzung. In Alkohol ist es sehr schwer löslich, die Löslichkeit in Wasser (1 g) beträgt nach Adams[427]):

t°	—8°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	90°
g	0,307	0,329	0,366	0,413	0,441	0,482	0,522	0,560	0,685.

Die Bildungswärme nach $N_2 + H_7 + S + O_6 = (NH_2OH)_2H_2SO_4$ beträgt 280200 cal. Die Lösungswärme ist nach Berthelot[472]) —5800, nach Thomsen[473]) —9600 cal. Mit Aluminium-, Ferri- und Chromsulfat verbindet sich $(NH_2OH)_2H_2SO_4$ zu Alaunen, mit $MgSO_4$ zum Doppelsalz $MgSO_4 \cdot (NH_2OH)_2H_2SO_4 \cdot 6H_2O$.

Hydroxylaminbisulfat, $NH_2OH \cdot H_2SO_4$, entsteht aus dem salzsauren Salz bei Anwendung der berechneten Menge H_2SO_4 und stellt prismatische Kristalle dar (Divers[480])).

Hydroxylamindithionat, $2NH_2OH \cdot H_2S_2O_6$, entsteht aus Bariumdithionat und Hydroxylaminsulfat (Sabanejeff[481]) und ist ziemlich unbeständig: schon die Lösung zersetzt sich teilweise beim Eindampfen, beim Erwärmen auf 120° verliert das Salz SO_2 und geht in das Sulfat über. In verdünnten Lösungen zerfällt es kryoskopischen Bestimmungen zufolge in 3 Ionen. Es ist isomer mit Ammoniumpersulfat.

Hydroxylaminamidosulfonat, $NH_2OH \cdot NH_2SO_3H$, ist gleichfalls von Sabanejeff aus Bariumamidosulfonat und Hydroxylaminsulfat oder durch Einleiten von SO_2 (unter Vermeiden eines Überschusses) in methylalkoholische Lösungen von Hydroxylamin bereitet worden. Das mit Hydrazinsulfat isomere Salz ist im trocknen Zustande beständig.

Hydroxylaminnitrat, $NH_2OH \cdot HNO_3$ aus $AgNO_3$, und Hydroxylaminchlorhydrat oder aus $Ba(NO_3)_2$ und Hydroxylaminsulfat (Lossen, l. c.), bleibt beim Eindunsten der Lösung als Öl zurück, das bei —10° zu einer weißen, niedrig (nach Berthelot und André[482]) bei 48°) schmelzenden hygroskopischen Masse erstarrt, die sich schon unterhalb 100° zersetzt, wobei N_2, H_2O und O_2 als Zersetzungsprodukte auftreten. Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot und André —5900 cal, die Neutralisationswärme 9200 cal, der Zerfall nach der Gleichung $NH_2OH \cdot HNO_3 = 2N + 2H_2O + 2O$ entwickelt 51400 cal bei konst. Volum, 50300 cal bei konst. Druck, woraus sich für die Bildungswärme aus N, H und O 86400 cal berechnen.

Hydroxylaminphosphate, Phosphite usw. Sowohl mit der Phosphorsäure wie mit den sauerstoffärmeren Säuren des Phosphors bildet das Hydroxylamin Salze, in denen mehr Hydroxylamin als z. B. Ammoniak in den analogen Ammoniumsalzen enthalten ist.

Trihydroxylaminphosphat, $3NH_2OH \cdot H_3PO_4$, entsteht aus Hydroxylaminchlorhydrat oder Sulfat mit Natriumphosphat (Lossen l. c.) oder aus $HBaPO_4$ und Hydroxylaminsulfat oder aus mit NH_3 neutralisierter Metaphosphorsäure und Hydroxylaminchlorhydrat (Kohlschütter und Hofmann[483]). Es stellt feine Nadeln dar, die in Wasser schwer löslich sind, und zwar beträgt die Löslichkeit (in 1 g H_2O) nach Adams (l. c.):

t°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
g	0,012	0,015	0,019	0,027	0,040	0,055	0,077	0,102	0,133	0,168.

Die heiße wäßrige Lösung des Salzes reagiert schwach sauer; beim Erhitzen wird, wie Seite 106 erwähnt, NH_2OH abgespalten. Auch durch trocknes NH_3-Gas wird NH_2OH verdrängt. Das analoge Ammoniumsalz $(NH_3)_3H_3PO_4$ kann nur unter besonderen Bedingungen erhalten werden und geht leicht in $(NH_3)_2H_3PO_4$ über. Vielleicht ist die Konstitution des Hydroxylaminsalzes:

$$PO_4H\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O(NH_2OH).\end{matrix}$$

Dihydroxylaminphosphat, $2NH_2OH \cdot H_3PO_4$, wurde von Sabanejeff[484]) aus dem Monohydroxylaminphosphit durch Behandeln mit Alkohol erhalten.

Dihydroxylaminphosphit, $2NH_2OH \cdot H_3PO_3$, stellten Hofmann und Kohlschütter[485]) aus Dinatriumphosphit und $NH_2OH \cdot HCl$, Eindampfen, Abfiltrieren von NaCl und Umkristallisieren des gummiartigen Rückstands aus absolutem Alkohol in farblosen, langen Nadeln dar, die beim Erhitzen verpuffen. Das Diammoniumphosphit geht im Gegensatz zu diesem beständigen Hydroxylaminsalz leicht in das Monoammoniumphospbit über.

Monohydroxylaminphosphit, $NH_2OH \cdot H_3PO_3$, wurde von Sabanejeff[484]) bloß als Sirup erhalten.

Hydroxylaminammoniumphosphit, $(NH_2OH)(NH_3)H_3PO_3$, stellten Hofmann und Kohlschütter[485]) aus phosphoriger Säure, Ammoniak und Hydroxylaminchlorhydrat in weißen Nädelchen dar. Sie nehmen an, daß darin das Ammoniak salzartig an die Oxyammoniumgruppe gebunden ist $[H_2O_2P—O—NH_3O—NH_4]$; es ist indessen vielleicht einfacher, darin das NH_2OH oder NH_3 komplex an das Oxyammonium resp. Ammoniumion gebunden anzunehmen.

Hydroxylaminsubphosphat, $2NH_2OH \cdot H_4P_2O_6$, entsteht nach Sabanejeff[481]) aus Hydroxylaminsulfat und Bariumsubphosphat, schmilzt bei 30° und ist in Wasser leicht löslich.

Hydroxylaminhypophosphit, $NH_2OH \cdot H_3PO_2$, entsteht nach Sabanejeff[486]) und Hofmann und Kohlschütter[485]) aus Bariumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat oder Kaliumhypophosphit und Hydroxylaminchlorhydrat. Nadelförmige zerfließliche Kristalle, die bei 92° schmelzen und bei höherem Erwärmen explodieren.

Hydroxylaminkaliumhypophosphit, $3NH_2OH \cdot K_2(H_2PO_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von $NH_2OH \cdot HCl$ auf eine alkalische konzentrierte Lösung von Kaliumhypophosphit und stellt eine blättrige, in Wasser leicht lösliche Kristallmasse dar, deren wäßrige Lösung beim Erwärmen auf 90° reichlich Phosphorwasserstoff entwickelt. Nach Hofmann und Kohlschütter[485]) kommt dem Salz die Konstitution $H_2(HO)P(ONH_3OK)—N(OH)—(KONH_3 \cdot O)P(OH)H_2$ zu, vielleicht ist es aber als Kaliumhypophosphit zu betrachten, worin das Hypophosphorigsäure-Ion oder das $K^{\cdot}$-Ion durch NH_2OH verstärkt sind, eine Auffassung, die eventuell auch für einige der weiter unten beschriebenen Salze gilt.

Hydroxylaminamidophosphat, $NH_2OH \cdot NH_2 \cdot H_2PO_3$, entsteht aus Kaliumamidophosphat und $NH_2OH \cdot HCl$ und stellt einen in Wasser wenig löslichen, leicht veränderlichen kristallinischen Niederschlag dar, der sich bei 95° unter Entwicklung von Gasen zersetzt (Sabanejeff[481])).

Trihydroxylaminarseniat, $3NH_2OH \cdot AsO_4H_3$, ist ähnlich dem Triphosphat in Wasser schwer löslich und entsteht aus $NH_2OH \cdot HCl$ und einer mit Na_2CO_3 versetzten Arsensäurelösung (Hofmann und Kohlschütter[485])).

Von vanadinsauren Salzen des Hydroxylamins haben Kohlschütter und Hofmann[483]) die Verbindungen $VdO_3H(NH_2OH)_3$, $VdO_3H(NH_2OH)_3(NH_3)_2$ und $VdO_3H(NH_2OH)_2(NH_3)_2$ isoliert; dem ersteren schließt sich das analoge Niobat $NbO_3H(NH_2OH)_3$ an. Von molybdänsauren Salzen wurden erhalten $MoO_4H_2(NH_2OH)_2NH_3$, $MoO_4HK(NH_2OH)_4$ von wolframsauren $WO_4H_2(NH_2OH)(NH_3)$ und endlich von uransauren $UO_4H_2(NH_2OH)_2 \cdot H_2O$, $UO_4H_2(NH_2OH)_2(NH_3)_2$, $UO_4HK(NH_2OH)_2 \cdot H_2O$, $UO_4HNa(NH_2OH)_2 \cdot H_2O$ und $UO_4Na_2(NH_2OH)_2 \cdot 6H_2O$.

Über die Veränderung, welche die Hydroxylamidouranate beim Erhitzen erleiden, vgl. den Abschnitt über Uran.

Hydroxylaminacetat, $NH_2OH \cdot CH_3 \cdot CO_2H$, schmilzt bei 87—88°, ist in absolutem Alkohol in der Wärme löslich, zerfließt nicht an der Luft (Lossen[419])).

Hydroxylaminoxalat, $2NH_2OH \cdot (CO_2H)_2$, trikline flache Prismen oder lange Nadeln, schwer löslich in Wasser (100 g lösen 1,44 g Salz), unlöslich in Alkohol, zersetzt sich bei 170° (Lossen, l. c., Simon[486a])).

Weinsaures Hydroxylamin, $2NH_2OH \cdot C_4H_6O_6$, dünne Blätter, schwer löslich in 95 %igem Alkohol (Lossen, l. c.).

Verbindungen des Hydroxylamins mit Metallsalzen kennt man in geringerer Anzahl wie beim NH_3, und zwar fehlen sie in der Hydroxylaminreihe gerade bei den Metallen (Ag und Cu), bei denen die Vereinigung mit Ammoniak besonders gut untersucht ist: dies ist eine Folge der reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins, die sich diesen Metallen gegenüber bei Versuchen, ihre Additionsprodukte darzustellen, geltend macht und z. B. auch lange Zeit hindurch die Darstellung der Quecksilberadditionsprodukte verhindert hat (vgl. Lossen, l. c., Feldt[487]).

Von den Metallen der zweiten Gruppe des periodischen Systems, ferner vom zweiwertigen Mn, Co und Ni kennt man bis jetzt die folgenden Hydroxylaminadditionsprodukte:

Mg: $MgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$ (Antonow[488]).

Ca: $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH$, $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$, $CaCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2H_2O$ $2CaCl_2 \cdot 3NH_2OH \cdot 6H_2O$, $2CaCl_2 \cdot 5NH_2OH \cdot 4H_2O$, $4CaCl_2 \cdot NH_2O \cdot 20H_2O$ $CaCl_2 \cdot 3NH_2OH \cdot HCl$ (Antonow).

Sr: $2SrCl_2 \cdot 5NH_2OH \cdot 2H_2O$, $2SrCl_2 \cdot 9NH_2OH \cdot 3HCl \cdot H_2O$ (Antonow).

Ba: $BaCl_2 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$ (Antonow), $BaCl_2 \cdot 2NH_2OH$ (Crismer[489]).

Zn: $ZnCl_2 \cdot 2NH_2OH$ (Crismer),
$ZnCO_3 \cdot 2NH_2OH$ (Goldschmidt und Syngros[490]).

Cd: $CdCl_2 \cdot 2NH_2OH$ (Crismer), $CdBr_2 \cdot 2NH_2OH \cdot CdJ_2 \cdot 3NH_2OH$ (Adams, l. c.).

Hg: $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH$, $HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2(NH_2OH \cdot HCl)$
$HgCl_2 \cdot 2NH_2OH \cdot (NH_2OH)_2HCl$, $2HgCl_2 \cdot 5(NH_2OH)_2 \cdot HCl$ (und das Doppelsalz $HgCl_2 \cdot NH_2OH \cdot HCl$); $HgBr_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2(NH_2OH \cdot HBr)$ $HgSO_4 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$ (Adams).

Mn: $MnCl_2 \cdot 2NH_2OH$ (Feldt).
$MnSO_4 \cdot NH_2OH \cdot H_2O$ (Feldt).
$MnCO_3 \cdot 3NH_2OH \cdot 2H_2O$ (Goldschmidt und Syngros).

Co: $CoCl_2 \cdot 2NH_2OH$ (Feldt).
$CoSO_4 \cdot NH_2OH \cdot 2H_2O$ (Feldt).

Ni: $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (Uhlenhuth[491]).

In nicht ganz reinem Zustande stellten außerdem Goldschmidt und Syngros die NH_2OH-Additionsprodukte von Eisen- und Nickelcarbonat dar. Bemerkenswert ist in dieser Reihe von Additionsprodukten die Zusammensetzung der Hg-Verbindungen. Abgesehen von dem Doppelsalz $HgCl_2 \cdot NH_2OH \cdot HCl$, entsprechen sie alle ungefähr dem Typus des weißen schmelzbaren Präzipitats $HgCl_2 \cdot 2NH_3$, nur weisen sie viel größere Variationen innerhalb dieses Typus auf: verschiedene der hydroxylaminhaltigen Hg-Salze und Doppelsalze (z. B. $HgSO_4 \cdot 2NH_2OH \cdot H_2O$, $HgBr_2 \cdot 2NH_2OH \cdot 2(NH_2OH \cdot HBr)$ sind in der Ammoniakreihe bisher nicht bekannt. Physikalisch-chemische Untersuchungen in dieser Reihe von Verbindungen fehlen bis jetzt, bis auf eine Untersuchung von Goldschmidt und Syngros, aus welcher auf die Existenz von komplexen Hydroxylaminmetallionen in wäßriger Lösung beim Zink und Eisen geschlossen werden kann: Gemenge von Hydroxylaminsalz und Soda geben auf Zusatz von Zink- und Eisensalzen klare Lösungen, aus denen sich beim Austreiben der Kohlensäure durch einen Gasstrom die hydroxylaminhaltigen Carbonate $MeCO_3 \cdot 2NH_2OH$ ausscheiden. Daß in den ursprünglich entstehenden klaren Lösungen $2NH_4O^{\cdot} + 2Ac' + 4Na^{\cdot} + 2CO_3''$

$+ Me^{\cdot\cdot} + 2Ac' = 2NH_3O + 2Ac' + 4Na^{\cdot} + 2CO_3H' + Me^{\cdot\cdot} + 2Ac'$ eine partielle Vereinigung von $Me^{\cdot\cdot}$ und NH_2OH stattfindet, konnte durch kryoskopische Versuche gezeigt werden, denn beim Zusammengießen der 10 Ionen enthaltenden Lösung von Hydroxylaminsalz und Soda mit der 3 Ionen enthaltenden Lösung von Metallsalz wurden Lösungen erhalten, die etwa 12 Ionen (resp. Moleküle) enthalten, während bei einer vollständigen Vereinigung von NH_2OH und Metall man die Zahl 11 hätte erhalten sollen. Beim Mn und Ni konnte eine Komplexbildung auf kryoskopischem Wege nicht nachgewiesen werden.

Dreiwertiges Co und Pt. Von dreiwertigem Kobalt wurden zuerst von Feldt (l. c.) die Salze:
$CoCl_3 \cdot 6\,NH_2OH$, $CoOCl \cdot 2\,NH_2OH$, $Co_2(C_2O_4)_3 \cdot 12\,NH_2OH$, dargestellt, denen Werner[492] später noch andere Salze von der Formel $Co(NH_2OH)_6Ac_3$ anreihte, die sich alle wie Salze der Luteoreihe $Co(NH_3)_6 \cdot Ac_3$ verhalten und alle drei Säurereste abdissoziieren; von Berl[493] wurden ferner Co-Derivate von der Formel $\left[\begin{array}{l} \quad X_1 \\ Co\ NH_2OH \\ \quad (NH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH_2)_2 \end{array}\right] X_2$ dargestellt (X_1 = Cl oder Br, X = Cl, Br, NO_3 usw.) die an die Verbindungen der Roseoreihe $[CoX\cdot 5NH_3]X_2$ erinnern und wie diese bloß zwei Säurereste X abzudissoziieren imstande sind.

Die Kenntnis der Platinhydroxylaminverbindungen endlich verdankt man Lossen[494]), Alexander[495]) und Uhlenhuth.[496]) Sie lassen sich auf drei Typen zurückführen:

1. Typus der sog. ersten Base von Reiset $[Pt(NH_3)_4 \cdot Ac_2]$: $Pt(NH_2OH)_4Ac_2$ und $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$, von der sie sich aber (vgl. S. 86) durch den Umstand unterscheiden, daß die Hydroxylverbindung kaum dissoziiert, während die Salze in die Ionen $Pt(NH_2OH)_4^{\cdot\cdot}$ und $2Ac'$ zerfallen. Das Übergangsglied der Ammoniak- und Hydroxylaminreihe findet man im Salz

$$Pt(NH_2OH)_2(NH_3)_2 \cdot Cl_2,$$

dessen Hydroxylverbindung, wie es scheint, eine dissoziierende Base darstellt.

2. Typus $Pt(NH_2OH)_2Ac_2$: die Verbindungen entstehen aus den sub 1 erwähnten durch Wegnahme von $2NH_2OH$ und enthalten die Säurereste in nichtionogener Bindung.

3. Mit 2. isomere Verbindungen, die vielleicht dem Typus des Magnusschen Salzes entsprechen $(Pt(NH_2OH)_4 \cdot PtCl_4)$, aus 1. mit Platinchlorwasserstoffsäure entstehen und mit NH_2OH in 1. übergehen. Auch ein gemischtes $NH_3 - NH_2OH$-Salz dieser Reihe ist bekannt.

Alkylierte Hydroxylamine und Oxime. Durch Substitution des H durch organische Reste leiten sich vom Hydroxylamin verschiedenartigere organische Derivate ab als vom Ammoniak. Es sind nämlich die drei H-Atome einander nicht gleichwertig und daher Isomerien wie zwischen $RNH \cdot OH$ und H_2NOR bekannt. Von den verschiedenen Bildungsweisen soll hier nur auf die Alkylierung des Hydroxylamins hingewiesen werden, welche sich ähnlich wie beim Ammoniak als Analogon der Salzbildung deuten läßt, und wenn man die Wernersche Anschauung zugrunde legt, durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

$$NH_2OH + RCl \longrightarrow [NH_2OH\cdots R]\,Cl \longrightarrow [RNHOH\cdots H]\,Cl \longrightarrow RNHOH$$
$$RNHOH + RCl \longrightarrow [RNHOH\cdots R]\,Cl \longrightarrow [R_2NOH\cdots H]\,Cl \longrightarrow R_2NOH$$
$$R_2NOH + RCl \longrightarrow [R_2NOH\cdots R]\,Cl \longrightarrow [R_3N\cdots OH]\,Cl \longrightarrow R_3N\cdots O.$$

Als Endprodukt der Alkylierung (vgl. z. B. Hantzsch und Hilland[497]))

erhält man über die Mono- und Dialkylderivate hinweg Verbindungen von der Zusammensetzung R_3NO, die sogenannten Alkylaminoxyde, die auch aus Trialkylaminen durch Oxydation (ähnlich wie $R_2N—OH$ aus R_2NH) entstehen und deren charakteristische Eigenschaft die lockere Bindung des O mit dem Triaminkomplex ist. (Sie geben O leicht bei höherer Temperatur, bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln ab, hydratisieren sich leicht zu Basen $R_3N(OH)_2$ und geben mit Säuren Salze $(R_3N \cdot OH)X$.) Es dürfte wohl am nächsten liegen, sie als lockere Additionsprodukte von R_3N und O resp. $2R_3N$ und O_2 aufzufassen; ähnlich dem Hydroxylamin und seinen Mono- und Dialkylderivaten zeigen auch Trialkylaminoxyde z. B. gegen Silbersalze ein Reduktionsvermögen, so daß sie hierin an das Wasserstoffsuperoxyd erinnern. Über die basischen Eigenschaften der substituierten Hydroxylamine liegen noch keine Messungen vor.

Eine besondere Stellung unter den organischen Substitutionsprodukten des Hydroxylamins nehmen die Oxime $R_2C=NOH$ ein, die sich aus Verbindungen mit der Gruppe $>C=O$ und H_2NOH bilden und durch Hydrolyse wieder in die Komponenten gespalten werden. Sie bieten in theoretischer Hinsicht Interesse 1. wegen ihrer räumlichen Isomerie, 2. wegen ihres Verhaltens als Säuren und Basen. Was die Raumisomerie bei Oximen betrifft, so tritt sie bei solchen auf, die der Formel $\genfrac{}{}{0pt}{}{R}{R_1}{>}C=NOH$ entsprechen, und wird als Äthylenisomerie im Sinne der Formeln $\begin{matrix} R—C—R_1 \\ \| \\ HON \end{matrix}$ und $\begin{matrix} R—C—R_1 \\ \| \\ NOH \end{matrix}$ aufgefaßt. Die Isomeren unterscheiden sich voneinander sowohl in physikalischen Eigenschaften (Schmp., Löslichkeit), als auch in bezug auf chemische Umsetzungen.

In bezug auf die saure oder basische Natur der Oxime kann man sagen, daß die schwach basischen Eigenschaften des Hydroxylamins durch Eintritt des zweiwertigen organischen Kohlenstoffrestes beinahe ganz zum Verschwinden gebracht werden: die Tendenz zur Bildung eines komplexen Kations $[R_2C:NOH \cdots H]^{\cdot}$ scheint eine äußerst geringe zu sein. Etwas größer ist wohl die Tendenz zur Bildung des Anions $(R_2C:NO')$, denn die in Wasser schwer löslichen Oxime werden leichter von Alkalilösungen aufgenommen und wenn auch die Eigendissoziation (der in Wasser leicht löslichen Glieder) meistens eine außerordentlich geringe ist (vgl. die Leitfähigkeitsmessungen von Hantzsch[498])), so vermag doch die Gegenwart eines starken Alkaliions, wie aus einigen kryoskopischen Versuchen von Goldschmidt und Röder[499]) hervorgeht, zuweilen auch dem Oximrest die negative Ladung aufzudrängen. In bezug auf die Abhängigkeit der sauren Eigenschaften von der räumlichen Konfiguration und dem stärker oder schwächer elektropositiven Charakter der Reste R möge auch auf die Ausführungen von Abegg[500]) verwiesen werden. In den Fällen, wo rein wäßrige Lösungen von Oximen eine etwas größere Leitfähigkeit zeigen, dürfte es naheliegen, bei ihnen das Verhalten amphoterer Elektrolyte etwa im Sinne der Formel $R_2CNO'H^{\cdot}(OHNCR_2)$ anzunehmen (vergl. z. B. die Ausführungen von Hantzsch, l. c., die Messungen von Lundén[501]), und ferner die interessanten Beobachtungen von Tschugajeff[502]) über komplexe Metallsalze von Dioximen, die auf denselben Typus

$$\left(R\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown NO\end{matrix}\right)'' Me \left(R\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NOH\end{matrix}\right)^{\cdot\cdot}$$

bezogen werden können).

Von Interesse und vielseitiger Reaktionsfähigkeit sind die sogen. Amidoxime $RC\langle^{NH_2}_{NOH}$, wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins des Amido- und Oximrestes.

Metallderivate des Hydroxylamins, die etwa den Metallamiden entsprechen, kennt man so gut wie gar nicht. Natrium erzeugt nach Lobry de Bruyn[433]) einen Körper NaNHOH, der in Berührung mit Luft explodiert, Calciumcarbid oder -hydroxyd liefert nach Hofmann und Küspert[503]) eine Verbindung von der Zusammensetzung $CaO \cdot NH_2OH$, die mit Wasser unter NH_2OH-Abspaltung zerfällt und als $HOCa \cdot O \cdot NH_2$ gedeutet wird.

Säurederivate des Hydroxylamins. Wie vom Ammoniak leiten sich vom Hydroxylamin durch Eintritt von sauren Resten an Stelle von Wasserstoff Verbindungen der Amidoklasse ab, die sich von den Ammoniakderivaten durch ihre geringere Anzahl (Oxyamide von metalloiden Elementen, analog z. B. dem $Si(NH_2)_4$, sind bis jetzt nicht bekannt) und ferner durch einige Eigentümlichkeiten in ihrem Verhalten unterscheiden. Von den theoretisch möglichen Typen: 1. R_sNHOH, 2. NH_2OR_s, 3. $(R_s)_2NOH$, 4. R_sNHOR_s, 5. $(R_s)_2NOR_s$, 6. $(R_s)_3NO \cdot (R_s =$ Säurerest) sind alle bekannt, und zwar kennt man die sich von schwefliger Säure, Schwefelsäure und Kohlensäure (nicht aber von anderen anorganischen Säuren) und von einer Reihe organischer Sulfo- und Carbonsäuren ableitenden Oxyamide. In diesen Amiden sind die basischen Eigenschaften des NH_2OH in noch höherem Grade wie die basischen Eigenschaften des NH_3 in den Amiden verschwunden und die sauren treten in noch stärkerem Grade hervor, denn schon Hydroxylaminderivate vom Typus RCONHOH oder RSO_2NHOH sind gar keine Basen mehr, wohl aber Säuren mit wohldefinierten sauren Eigenschaften. Wie bei den vom Ammoniak sich ableitenden Amiden kann auch bei den Oxyamiden die Bindung zwischen dem N und dem Säurerest leicht durch Hydrolyse aufgehoben werden, und zwar in der Regel so, daß H an N, OH an den Säurerest tritt. Nur wenn es sich um den Rest einer schwefelhaltigen Säure handelt, und wenn die Hydrolyse in alkalischer Lösung vor sich geht, findet das Umgekehrte statt: H tritt an den S-haltigen Säurerest, OH an das N, indem höhere O-Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs (Nitroxyl resp. salpetrige Säure) entstehen.

Oxyamide der Kohlensäure, der organischen Carbon- und Sulfosäuren. Von den Oxyamiden der Kohlensäure entsprechen die Verbindungen $OHNH \cdot CO_2R$ den Estern der Carbaminsäure, die Verbindung $NHOH \cdot CO \cdot NH_2$ (Oxyharnstoff) dem Harnstoff.

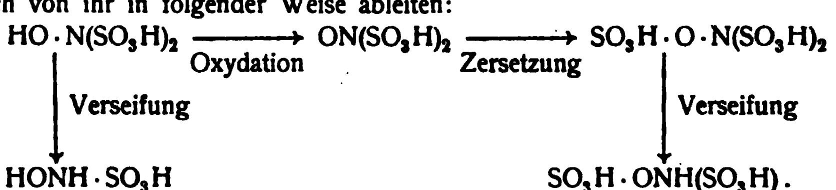
Die bekanntesten Oxyamide der organischen Carbonsäuren sind die sogenannten Hydroxamsäuren, die sich tautomer im Sinne der Formeln $R \cdot CONHOH$ und $R \cdot C\langle^{OH}_{NOH}$ verhalten und bei denen wie bei Oximen Stereoisomerie nachgewiesen ist. Oxyamide mit 2 Resten $(R_s)_2NOH$ oder R_sNHOR_s (z. B. $C_6H_4\langle^{CO}_{CO}\rangle N \cdot OH$, $C_6H_5CONH \cdot OCOCH_3$) sind selten.

Von den organischen Sulfosäuren sind am besten die sich von der Benzolsulfosäure ableitenden bekannt (z. B. $C_6H_5SO_2NHOH$, $(C_6H_5SO_2)_2NOH$), von

denen die erstere durch Alkali in Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO_2H$ und Nitroxyl NOH, die zweite in Benzolsulfinsäure und salpetrige Säure gespalten wird. Es ist charakteristisch, daß die analoge Spaltung von Hydroxamsäuren RCO·NHOH in Aldehyd und Nitroxyl nicht vor sich geht, sondern daß im Gegenteil aus Aldehyden und Nitroxyl (vgl. dieses) Hydroxamsäuren erhalten werden können.

Substituierte Hydroxylamide und -imide der schwefligen Säure kennt man nur bei alkylierten Hydroxylaminen von der Formel $RONH_2$: mit Thionylchlorid bilden diese nach Michaelis und Schröter[504]) die Verbindungen RON=SO, die durch unvollständige Hydrolyse in Verbindungen vom Typus der Oxyamide der schwefligen Säure $RONH \cdot SO_2H$ übergehen.

Hydroxylamide der Schwefelsäure. Man kennt vier Verbindungen, die als hydroxylierte Amide und Imide der Schwefelsäure aufgefaßt werden können: Hydroxylaminsulfosäure $OH \cdot NH \cdot SO_3H$, Hydroxylamindisulfosäure $OHN(SO_3H)_2$, Isohydroxylamindisulfosäure $SO_3H \cdot ONH \cdot SO_3H$ und Hydroxylamintrisulfosäure $SO_3H \cdot O \cdot N(SO_3H)_2$, außerdem noch die sogenannte Oxysulfazotinsäure $NO(SO_3H)_2$, die zwar nicht als direktes Säurederivat des Hydroxylamins erscheint, aber ihres genetischen Zusammenhanges halber hier mit betrachtet werden soll. Die Hydroxylamindisulfosäure entsteht durch Einwirkung von salpetriger auf schweflige Säure, die andern Säuren lassen sich von ihr in folgender Weise ableiten:



Hydroxylamindisulfosäure, $OHN(SO_3H)_2$, wurde bereits von Frémy[359]) und Claus und Koch[358]) als K-Salz dargestellt und ist später von Raschig[363]) und Divers und Haga[505]) genauer untersucht worden. Nach Frémy erhält man ihre Alkalisalze durch Einleiten eines Stromes von SO_2 in eine gut gekühlte, stark alkalische Lösung von KNO_2 oder $NaNO_2$ bis zum Auftreten einer sauren Reaktion. Das Kaliumoximidosulfonat $HON(SO_3K)_2 \cdot 2H_2O$ scheidet sich direkt ab, das leichter lösliche wasserfrei kristallisierende Na-Salz wird durch Eindampfen zur Kristallisation gebracht (Divers und Haga). Auch durch Einwirkung von Bisulfit (2 Mol) auf Nitrit (1 Mol) bilden sich die Oximidosulfonate, die von anhaftendem, in geringer Menge mitentstehendem Nitrilosulfonat durch Umkristallisieren aus Wasser getrennt werden.

Die freie Oximidosulfosäure ist nicht bekannt. Die Salze enthalten 2 oder 3 Atome Metall. Die ersteren reagieren neutral, die letzteren alkalisch und lassen sich durch CO_2 in die ersteren überführen. Sie vereinigen sich auch miteinander nach Divers und Haga zu Doppelsalzen vom Typus

$$OH \cdot N(SO_3Me)_2 \cdot MeON(SO_3Me)_2 \text{ und } OH \cdot N(SO_3Me)_2 \cdot 2MeON(SO_3Me)_2,$$

die früher (von Raschig) als Salze selbständiger Säuren angesehen wurden. Genauer untersucht sind bis jetzt die neutralen, basischen und Doppelsalze der Alkalien und Erdalkalien (Divers und Haga). Pb liefert ein basisches Salz $OH \cdot PbO \cdot N(SO_3PbOH)_2$, Cu, Zn, Mn und andere Metalle nur neutrale und nur in Lösungen existenzfähige Salze. Beim Erhitzen zersetzen sich die Oximidosulfonate unter Bildung von Sulfaten, SO_2 und N_2. Das

basische Pb-Salz liefert basisches Bleinitrit, Bleisulfit und H_2O. In wäßriger Lösung erleiden die Oximidosulfonate eine Hydrolyse, die bei Gegenwart von Alkali zu Nitrit und schwefligsaurem Salz, z. B.

$$KON(SO_3K)_2 + 2KOH = KNO_2 + 2K_2SO_3 + H_2O$$

in neutraler und saurer Lösung zu hydroxylaminsulfosaurem Salz (resp. der Säure) und Bisulfat führt, z. B.

$$OHN(SO_3K)_2 + H_2O = OHNHSO_3K + HSO_4K.$$

Die Geschwindigkeit dieser Verseifung ist von Wagner[364]) gemessen worden, welcher die folgenden Werte (bei 25°) erhalten hat. (Vergl. bei der Imidosulfonsäure.)

t	b + x	a — x	$k = \frac{1}{t(a+b)} \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$
Anfang	0,74(=b)	5,17(=a)	
15	0,87	5,04	0,00092
25	1,02	4,89	0,00139
55	1,54	4,37	0,00120
85	2,21	3,70	0,00123
105	2,60	3,31	0,00119
125	3,04	2,87	0,00118
165	3,81	2,10	0,00113
185	4,16	1,75	0,00112
Ende	5,91		

Ebenso wie die Kaliumhydroxylamindisulfonate untereinander, vermögen sie auch mit KNO_2 zu einer Reihe von Doppelsalzen zusammenzutreten. Einige dieser Salze verdienen Interesse, weil sie lange Zeit als Salze selbständiger Säuren betrachtet worden sind, bis erst Divers und Haga ihre wirkliche Zusammensetzung ermittelten. Dies gilt z. B. für das sogenannte basisch dihydroxylamindisulfosaure Kalium $\left(\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}NSO_3K\right)$, welches in Wirklichkeit das Tripelsalz $3KNO_2 \cdot OHN(SO_3K)_2 \cdot KON(SO_3K)_2$ darstellt, für das sogenannte metasulfazonsaure Kalium, welches das Doppelsalz $KNO_2 \cdot HON(SO_3K)_2$ darstellt und noch einige andere, namentlich von Frémy dargestellte Salze.

Hydroxylaminsulfosäure, $OHNH \cdot SO_3H$, entsteht nach zuerst von Frémy[359]) und Claus[358]) gemachten Beobachtungen durch Hydrolyse von Hydroxylamindisulfonaten in saurer Lösung und ist sehr beständig: ihre Lösung kann ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden. Sie hinterbleibt beim Eindampfen der wäßrigen Lösung als Sirup (Raschig) und ist noch nicht in kristallisierter Form erhalten worden. Beim andauernden Kochen, besonders auf Zusatz von Säuren, findet eine Hydrolyse zu Schwefelsäure und Hydroxylamin statt,

$$OHNHSO_3H + H_2O = NH_2OH \cdot H_2SO_4,$$

ein Vorgang, der, wie leicht ersichtlich, acidimetrisch nicht verfolgt werden kann und dessen Geschwindigkeit daher nicht gemessen worden ist. In alkalischer Lösung entsteht durch Hydrolyse untersalpetrigsaures und schwefligsaures Salz (Divers und Haga[506])).

$$2OHNH \cdot SO_3K + 4KOH = 2K_2SO_3 + 2[OHNH \cdot OK] +$$
$$+ 2H_2O = 2K_2SO_3 + 4H_2O + KON=NOK.$$

Von den Salzen der Säure ist außer dem K-Salz noch das NH_4-Salz bekannt, welches Sabanejew[507]) als fein kristallinische, beim Erhitzen sich zersetzende

Masse erhalten hat, und welches mit amidosulfonsaurem Hydroxylamin isomer ist, das Bariumsalz usw.

Eigentümlich ist das Verhalten der Säure bei Gegenwart von Kupfersalzen: ein Teil wird zu Amidosulfonsäure reduziert, ein anderer wird oxydiert, wobei N_2O auftritt (vgl. Divers und Haga[508])). Die Hydroxylaminsulfosäure besitzt die reduzierenden Eigenschaften des Hydroxylamins; wie Raschig annimmt, kann sie unter Umständen in die Nitrosischwefelsäure (vgl. diese) übergehen.

Oxysulfazotinsäure, $NO(SO_2H)_2$. Oxydiert man das oximidodisulfonsaure Kalium oder das Doppelsalz $OHN(SO_3K)_2 \cdot KON(SO_3K)_2$ mit Ag_2O oder PbO_2 bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur, so färbt sich die Lösung violettblau und setzt allmählich gelbe Kristallnadeln von der Zusammensetzung $N_2S_2O_7K_2$ ab. Das Salz, welches schon Frémy in den Händen gehabt und als Kaliumsulfazilat bezeichnet hat und dessen einfachste Bildungsgleichung

$$2OHN(SO_3K)_2 + O = H_2O + 2N_2S_2O_7K_2$$

lautet, ist in freiem Zustande unbeständig, löst sich im Wasser mit blauer Farbe, die beim Kochen oder Ansäuern verschwindet und wird durch JH zum Hydroxylamindisulfonat reduziert. Was die Konstitution des Salzes betrifft, so faßt es Raschig (l. c.) als dimolekular $\left[(SO_3K)_2N \overset{O}{\underset{O}{\diagup\!\diagdown}} N(SO_3K)_2\right]$ auf, Hantzsch und Semple[509]) dagegen halten es für das Analogon der Untersalpetersäure, die als gefärbtes einfaches Molekül NO_2 und als farbloses bimeres $(NO_2)_2$ existieren kann. Sie halten es also für wahrscheinlich, daß das Salz in wäßrigen Lösungen in monomolekularer Form als $ON(SO_3K)_2$ in festem Zustande in bimolekularer Form existiert, und glauben eine Bestätigung dieser Annahme darin zu erblicken, daß sich Mischkristalle von $N_2S_2O_7K_2$ mit $OHN(SO_3K)_2$ erhalten lassen, die mehr oder weniger blau gefärbt sind, was durch Verhinderung einer Polymerisierung der einfachen Moleküle $NO(SO_3K)_2$, wegen der Dazwischenlagerung eines anderen Stoffes, erklärt wird. Nach Divers und Haga[510]) endlich entspricht das Kaliumoxysulfazotat der Formel $(SO_3K)_2N{-}O{-}O{-}N(SO_3K)_2$, die sich außer durch die glatte Reduktion zu Hydroxylamindisulfonat auch aus der Spaltung mit K_2SO_3, die zum hydroxylamintrisulfonsauren Kalium führt,

$$(SO_3K)_2N \cdot O \cdot O \cdot N(SO_3K)_2 + KSO_3K \longrightarrow (SO_3K)_2NOH + SO_3K \cdot ON(SO_3K)_2$$

ergibt.

Hydroxylamintrisulfonsäure, $SO_3H \cdot ON(SO_3H)_2$, die früher, als man sich über ihre Konstitution eine andere (vgl. unten) Vorstellung machte, als Trisulfoxyazosäure benannt wurde, entsteht in Form ihres Kaliumsalzes aus dem sulfazotinsauren Kali außer durch Kaliumsulfit auch noch bei der Zersetzung, die dieses Salz sowohl im festen Zustande, als auch in wäßriger Lösung erleidet und die schon von Frémy und Claus beobachtet worden ist:

$$2[(SO_3K)_4N_2O_2] + H_2O = 2SO_3K \cdot O \cdot N(SO_3K)_2 + (SO_3K)_2NOH + NO_2H$$

und kann daher auch direkt aus dem hydroxylamindisulfosauren Kalium durch Oxydation in heißer Lösung erhalten werden. Das nach Haga[511]) mit $1\frac{1}{2}H_2O$ kristallisierende K-Salz ist in Wasser leicht löslich, gegen Wasser und Alkali beständig und wird durch Säuren, und zwar, wie neuerdings

Raschig[512]) fand, je nach deren Konzentration in verschiedener Weise hydrolytisch gespalten: durch verdünnte Säuren und bei nicht allzu hoher Temperatur zu dem gegen verdünnte Säuren ziemlich beständigen isohydroxylamindisulfosaurem Kalium $KSO_3-ONHSO_3K$; durch konzentrierte Säuren unter Ablösung aller Sulforeste zum Hydroxylamin. Das Na-Salz kristallisiert monoklin mit $2H_2O$ (löst sich in 2,83—2,85 Teilen Wasser bei 21,5°), das NH_4-Salz kristallisiert mit $1\frac{1}{2}H_2O$ rhombisch (1 Teil löst sich bei 16° in ca. 0,61 Teilen Wasser); ferner kennt man noch ein basisches Pb-Salz (Haga, l. c.).

Die Konstitution der Hydroxylamintrisulfonate wurde früher durch die Formel $ON(SO_3M)_3$ oder $(MeSO_3)_2N{<}^{O}_{O}{>}N(SO_3Me)_2$ ausgedrückt, und es wurde angenommen, daß sie durch Säuren zu hydroxylaminsulfosauren Salzen $OHNHSO_3Me$ hydrolysiert werden. Die Geschwindigkeit dieser hydrolytischen Spaltung, die von Wagner[364]) (am K-Salz) gemessen worden ist, ergab eine Konstante, die sich der Reaktion

$$(KSO_3)_3NO + 2H_2O = OHNHSO_3K + 2HSO_4K$$

nicht besonders gut anpaßt, dagegen sehr gut für die Reaktion

$$(KSO_3)_3NO + H_2O = KSO_3 \cdot O \cdot NHSO_3K + HSO_4K$$

(bei welcher eine zweimal kleinere Menge der die Reaktion katalytisch beschleunigenden H-Ionen entsteht) stimmt.

t	b + x	a — x	$k = \frac{1}{t(a+b)} \log \frac{(b+x)a}{(a-x)b}$
Anfang	6,26(=b)	3,96(=a)	
35	6,67	3,55	$210 \cdot 10^{-6}$
65	7,60	2,62	$397 \cdot 10^{-6}$
95	8,23	1,99	$430 \cdot 10^{-6}$
110	8,44	1,78	$425 \cdot 10^{-6}$
140	8,86	1,36	$429 \cdot 10^{-6}$
177	9,22	1,00	$421 \cdot 10^{-6}$
Ende	10,22		

Der beste Beweis für die Konstitution der Säure als eines Trisulfoderivats des Hydroxylamins ist in der Reduktion des Kaliumsalzes zu Sulfat und Imidosulfonat

$$KSO_3 \cdot ON(SO_3K)_2 + 2Na = K \cdot SO_4Na + NaN(SO_3K)_2$$

zu erblicken, während nach der alten Formel die Bildung eines Nitrilosulfonats zu erwarten wäre (Haga, l. c.).

Isohydroxylamindisulfosäure, $HSO_3NH \cdot OSO_3H$, ist nur in Form des K-, Na- und NH_4-Salzes bekannt, die von Raschig[512]) und Haga[513]) ganz kürzlich durch Verseifung der Trisulfonate mit verdünnter H_2SO_4 oder HCl dargestellt worden sind und mit den hydroxylamindisulfosauren Salzen isomer sind; sie werden durch Natriumamalgam in Gemenge von Sulfaten und Amidosulfonaten übergeführt, woraus ihre Konstitution folgt. Die drei Salze kristallisieren wasserfrei, das K- und Na-Salz werden durch KOH bezw. NaOH in Salze mit drei Atomen Metall (z. B. $KSO_3 \cdot O \cdot NK \cdot SO_3K \cdot 2H_2O$ oder vielleicht $KSO_3 \cdot ON = S{\overset{O}{\nearrow}}(OK)_2 \cdot 2H_2O$) übergeführt. Durch Hydrolyse mit konzentrierten Säuren werden die Salze bis zu NH_2OH abgebaut. Als Zwischenprodukt dieser Spaltung tritt wahrscheinlich nicht die Hydroxylamin-

monosulfosäure $OHNHSO_3H$, sondern die Isohydroxylaminmonosulfosäure $SO_3H-O-NH_2$ auf; denn wie Raschig gefunden hat, zeigt die Reaktionsmasse während des Spaltungsvorganges die weder dem NH_2OH noch der $NH\cdot OH\cdot SO_3H$ zukommende Eigenschaft, aus JK J frei zu machen, eine Reaktion, die bei der Isosäure ganz verständlich erscheint, da sie ja als Amid der Sulfomonopersäure $HOSO_2-O-OH$ aufzufassen ist und bei Gegenwart von JK bei der Hydrolyse vielleicht diese letztere neben Ammoniak liefert.

Es möge darauf hingewiesen werden, daß das dem Hydroxylamin entsprechende Sulfhydroxylamin $NH_2\cdot SH$ bis jetzt nicht bekannt ist, man kennt nur einige seiner organischen Derivate (vgl. z. B. Busch[514]).

3. Nitroxyl. Diese Verbindung, welche in bezug auf die Oxydationsstufe des Stickstoffs eine Mittelstellung zwischen dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure einnimmt, ist zwar nicht in reiner Form isoliert worden, es hat sich aber ihre vorübergehende Existenz mit ziemlicher Sicherheit nachweisen lassen. Das Nitroxyl entsteht vor allem durch alkalische Spaltung verschiedener Verbindungen, die den Komplex $=NOH$ enthalten: aus Salzen der Nitrohydroxylaminsäure $MeON(O):NOMe$ neben Nitriten (Angeli und Angelico[515]), der Benzolsulfhydroxamsäure (und analoger schwefelhaltiger Säuren) $C_6H_5S(O){=}N{-}OMe$ neben benzolsulfinsauren Salzen $C_6H_5\cdot S(O)OMe$

$$C_6H_5S(O){=}N{-}OMe \quad \diagdown OMe$$

(Angeli und Angelico, l. c.). Aus Salzen der Hydroxylaminsulfosäure

$$MeON{=}S\begin{matrix} {\diagup} O \\ {-}OMe \\ {\diagdown} OMe \end{matrix}$$

neben Sulfiten (Angeli, Angelico, Scurti, l. c.); es bildet sich ferner aus Hydroxylamin durch Oxydation mit Caroscher Säure (Angeli und Angelico, l. c.), mit Ferrisalzen (vgl. auch die analytische Bestimmung des Hydroxylamins), aus Nitrososulfosäure (vgl. diese) durch Spaltung, und es entsteht wahrscheinlich auch vorübergehend bei der Reduktion der salpetrigen Säure mit Zinnchlorür (Raschig[516]).

In wäßriger Lösung treten zwei Moleküle Nitroxyl schnell zu untersalpetriger Säure zusammen, welche eventuell weiter unter Stickoxydulbildung zerfällt; sind aber im Augenblicke der Entstehung von Nitroxyl Körper zugegen, mit denen es leicht reagiert, so kann die Polymerisation zu $(NOH)_2$ vermieden und es können Derivate des monomolekularen (NOH) gefaßt werden: solche Derivate sind die Hydroxamsäuren $R\cdot C(OH):NOH$, die bei Gegenwart von Aldehyden (nicht aber Ketonen), Nitrosohydroxylamine

$$R\cdot \overset{NO}{\overset{\diagup}{N}}-OH,$$

die bei Gegenwart von Nitrosoverbindungen, Tetrazone $R_2N\cdot N{=}N\cdot N\cdot R_2$, die bei Gegenwart von sekundären Aminen (vgl. Oxyhydrazin), und endlich Diazoverbindungen $R\cdot N_2OH$, die bei Gegenwart von Hydroxylaminen RNHOH entstehen. Mit Alkyljodiden RJ werden Oxime

$$[R\cdot CH_2J + HNO \longrightarrow R\cdot CH_2\cdot NO \longrightarrow R\cdot CH{=}NOH]$$

gebildet.[517])

Nitrosoverbindungen. Als organische Derivate des Nitroxyls können die Nitrosoverbindungen RNO angesehen werden. Die Herstellung eines $>C-NO$-Komplexes gelingt nur selten durch Nitrosierung der $>CH$-Gruppe

(z. B. in den sekundären Nitroverbindungen $R_2 \cdot CHNO_2$); man nimmt gewöhnlich zu Hilfe die Oxydation der Hydroxylamingruppe $>C-NHOH$, wie dies in der aromatischen Reihe schon seit längerer Zeit bekannt ist, in der Fettreihe erst in den letzten Jahren beobachtet worden ist (vgl. z. B. die Versuche von Piloty[518]). Für die aromatischen Nitrosoverbindungen kennt man übrigens noch eine Reihe anderer Methoden. Auch durch Anlagerung von Nitrosylchlorid NO — Cl, Stickstofftrioxyd N_2O_3 und -tetroxyd N_2O_4 an die C = C-Bindung entstehen Körper mit dem Komplex NO (sog. Nitrosochloride, Nitrosite und Pseudonitrosite und Nitrosate; vgl. z. B. die Zusammenstellungen aus den letzten Jahren von Wieland[519]) und von Wallach[520]). Nitrosoverbindungen, in denen der die NO-Gruppe tragende Kohlenstoff noch mit H beladen ist, zeigen mit wenigen Ausnahmen (vgl. bei Piloty l. c., Schmidt[521]) den sehr leichten Übergang der Gruppe $>CH-NO$ in die Oximgruppe $>C=NOH$. Gleichzeitig mit dieser Isomerisierung (bei der sich, wie bei den Nitroverbindungen, die Tendenz des Wasserstoffatoms geltend macht, an das elektronegativere Element zu treten) ist im Gebiete der Nitrosoverbindungen (auch bei solchen mit tertiärer NO-Gruppe) eine andere Reaktion allgemein verbreitet, die Polymerisation zu Bisnitrosoverbindungen $R \cdot N_2O_2R$, die in verschiedenem Grade und in verschiedener Form auftritt; oft existieren die bimeren Verbindungen nur in festem Zustand und gehen beim Schmelzen oder Lösen in die einfachen über (vgl. z. B. Piloty, l. c., Bamberger und Rising[522]); zuweilen erfolgt die Spaltung erst beim Kochen der Lösungen und in einigen Fällen ist das Gefüge ein so festes, daß überhaupt keine Dissoziation erzielt werden kann. Es scheint, daß sich dann ein substituiertes Nitrosohydroxylamin $RN<^{NO}_{OR}$ gebildet hat, welches die hydrolytische Abspaltung eines R $\left(\text{unter Bildung von } R \cdot N<^{NO}_{OH}\right)$ oder beider Reste R (unter Bildung von untersalpetriger Säure $N_2O_2H_2$) zuläßt (vgl. bei Baeyer[523]) und Wieland, l. c.). Man hat es hier also augenscheinlich mit einem ganz stufenweisen Übergang von sehr lockeren Molekularverbindungen zu sehr fest durch gewöhnliche Valenzwerte zusammengehaltenen Komplexen zu tun.

Zum Unterschied von den farblosen Polymerisationsprodukten sind die einfachen Nitrosoverbindungen blau, seltener grün, und noch seltener (vgl. z. B. Alway und Gartner[524]) gelb gefärbt.

4. Stickoxyd. Das Stickoxyd, welches als einziges Oxyd des Stickstoffs, nicht als das Anhydrid einer bestimmten Stickstoffsäure wie N_2O, N_2O_3, N_2O_5 oder als gemischtes Anhydrid zweier Säuren wie N_2O_4 erscheint, ist vermöge seiner leichten Entstehung aus der lange bekannten Salpetersäure auch selber schon frühzeitig den Chemikern unter die Hände gekommen, wurde aber erst spät als besondere chemische Verbindung erkannt. Im Jahre 1772 wurde es genau von Priestley untersucht, von dem auch das Stickoxydeudiometer konstruiert wurde, mit dessen Hilfe man zuerst den Gehalt der atmosphärischen Luft an Sauerstoff zu bestimmen versucht hat, und 12 Jahre später stellte Cavendish seine Zusammensetzung fest. Das Stickoxyd ist das primäre Vereinigungsprodukt von elementarem Stickstoff und

elementarem Sauerstoff und bildet sich daher aus diesen beiden Gasen unter verschiedenen, weiter unten zu besprechenden Bedingungen. Es entsteht auch unzweifelhaft in der Natur als primäres Verbrennungsprodukt des Stickstoffs, wird aber infolge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff so schnell in sauerstoffreichere Stickstoffverbindungen verwandelt, daß es natürlich direkt nicht nachgewiesen werden kann.

Darstellung. Aus diesen sauerstoffreicheren Verbindungen kann es umgekehrt mit Hilfe einer Reihe von Reduktionsmitteln (z. B. von Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel, arseniger Säure, verschiedenen Metallen, niedriger Oxydationsstufen von Metallen) bei der Elektrolyse (z. B. von HNO_3) oder durch direkten Zerfall (z. B. von NO_2) entstehen, und diese höheren Oxydationsprodukte des N werden auch praktisch als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Stickoxyds benützt:

1. Man geht aus von metallischem Cu und Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 (konzentriertere liefert N_2O), leitet das nach der Gleichung

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

entwickelte Gas in kalte, konzentrierte Ferrosulfat- oder -chloridlösung, von der es absorbiert wird, und treibt es durch Erwärmen wieder aus (vgl. Millon[525], Carius[526], Kämmerer[527]).

2. Man verwendet Eisenvitriol und Salpetersäure oder Eisenvitriol, Natriumnitrat und Schwefelsäure oder endlich Eisenchlorür in salzsaurer Lösung und Natriumnitrat (nach Gay-Lussac[528]):

$$6FeCl_2 + 2NO_3Na + 8HCl = 6FeCl_3 + 2NaCl + 4H_2O + 2NO.$$

3. Man benutzt konzentrierte H_2SO_4, eine 2% betragende Menge von $NaNO_3$ und etwas Hg (nach Emich[529]) oder (nach Porschnew[530]) statt des Natriumnitrats Bleikammerkristalle.

4. Man läßt nach van Deventer[531] ein Gemisch von $K_4Fe(CN)_6$ und KNO_2 in verdünnte Essigsäure eintröpfeln:

$$K_4Fe(CN)_6 + HNO_2 + CH_3CO_2H = Fe(CN)_6K_3 + CH_3CO_2K + H_2O + NO.$$

5. Man leitet SO_2 in warme, verdünnte Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 (Weber[532]):

$$3SO_2 + 2NO_3H + 2H_2O = 2SO_4H_2 + 2NO.$$

Physikalische Eigenschaften. Das Stickoxyd stellt ein farbloses Gas dar, dessen Dichte (auf Luft bezogen) von Daccomo und Meyer[533] zu 1,0372, später von Leduc[534] zu 1,0387 bestimmt wurde. (Die früher erhaltenen Werte: 1,041 Thomson, 1,0888 Bérard, 1,094 Davy, 1,0887 Kirwan sind alle zu hoch.) Das Gewicht eines Liters bei 0° und 760 mm beträgt nach den übereinstimmenden Angaben von Gray[535] und Guye und Davila[536] 1,3402. Nach V. Meyer und Daccomos Messungen findet auch bis —70° keine Vermehrung der Gasdichte statt, die auf eine Polymerisation ähnlich wie beim NO_2 hinweisen würde.

Das Stickoxyd gehört zu den schwer kompressiblen Gasen und zeigt als solches nur eine geringe Abweichung vom Boyleschen Gesetz. Der Koeffizient α in der Formel $\alpha(p_1 - p_0) = 1 - \frac{p_1 v_1}{p_0 v_0}$ beträgt in dem Druckintervall 400—800 mm Hg nach Jacquerod und Scheuer[537] 0,00117. Faraday gelang die Verflüssigung nicht bei —110° C und 50 Atm. und erst Cailletet[538] und später Olszewski[539] gewannen es im flüssigen Zustande. Im reinen Zustande stellt das NO bei tiefer Temperatur eine ganz farblose

Flüssigkeit dar, deren Siedepunkte nach Olszewski bei verschiedenen Drucken d folgende Werte t haben.

d in Atm.	57,8	49,9	41,0	31,6	20	10,6
t	—97,5°	—100,9°	—105,0°	—110,0°	—119,0°	—129,0°

d in Atm.	5,4	1,0	0,18
t	—138,0°	—153,6°	—167°.

Die kritische Temperatur liegt nach demselben Forscher[540]) bei —93,5°, es entspricht ihr ein Druck von 71,2 Atm.

Bei —167° erstarrt nach Olszewski das Stickoxyd zu einer schneeartigen Masse, deren Spannung bei —176,5° auf 18 mm sinkt. Etwas höher fanden den Siedepunkt und den Schmelzpunkt des NO Ladenburg und Krügel[541]), welche die Temperatur durch ein mit einem Wasserstoffthermometer verglichenes Thermoelement maßen. Der erstere liegt nach ihnen bei 755,2 mm bei —142,4° und der Erstarrungspunkt bei —150,0°. Anzeichen von Polymerisation konnten auch bei flüssigem NO (bis —147°) nicht wahrgenommen werden (Olszewski).

Der Reibungskoeffizient des Stickoxyds ist gleich 0,000168 (Meyer und Springmuhl[542])), die spezifische Wärme C_p ist nach Regnault[543]) 0,23175, das Verhältnis $C_p : C_v = 1,40$. Die Bildungswärme des NO fand Thomsen[544]) zu —21575 cal, Berthelot[545]) zu —21600 cal.

Der Brechungsexponent für weißes Licht beträgt nach Dulong 1,000303, für die D-Linie nach Mascart 1,000297.[546])

Über die Löslichkeit im Wasser gehen die früheren Angaben (Davy, Henry, Dalton) ziemlich auseinander. Nach den genauen Bestimmungen von Winkler[547]) hat der Absorptionskoeffizient bei verschiedenen Temperaturen die folgenden Werte:

0° — 0,07381	40° — 0,03507
5° — 0,06461	50° — 0,03152
10° — 0,05709	60° — 0,02954
15° — 0,05147	70° — 0,02810
20° — 0,04706	80° — 0,02700
25° — 0,04323	90° — 0,02648
30° — 0,04004	100° — 0,02628

Für die Löslichkeit in Alkohol fand Carius[548]) den Absorptionskoeffizienten (das von 1 Vol. Alkohol absorbierte Volumen NO) zwischen 0° und 25° zu $C = 0,31606 - 0,003487\,t + 0,000049\,t^2$. Konzentrierte (98%ige) Schwefelsäure löst nach Lunge[549]) NO in geringer Menge (3,5 Vol. %); nach Tower[550]) löst sich NO in 90%iger Säure zu 1,9% in 90 bis 50%iger zu 1,2% (bei 720 mm).

Zerfall und Synthese des Stickoxyds. Über die Stabilität des Stickoxyds, über seine Neigung, in Stickstoff und Sauerstoff zu zerfallen und umgekehrt über die Fähigkeit der letzteren, sich zu Stickoxyd zu vereinigen, hatte man ähnlich wie beim Ammoniak bis vor kurzem nur sehr ungenaue Vorstellungen. Man hatte zwar auf der einen Seite beobachtet, daß Stickoxyd resp. die durch dessen Weitervereinigung mit Sauerstoff entstehenden sauerstoffreicheren Verbindungen des Stickstoffs sich bilden können, wenn ein Gemenge von N und O der Wirkung der elektrischen Funken ausgesetzt wird (Priestley, Cavendish), wenn sich in einem solchen Gemenge gewisse Reaktionen abspielen, wie Verbrennung von Wasserstoff (Lavoisier und Saussure,

Kolbe[551]), Hofmann[552]), Bunsen[553])) oder Kohlenstoff (Bence Jones[554])), oder endlich, wenn einem solchen Gemenge Wärme zugeführt wird, z. B. wenn ein Platindraht elektrisch zum Schmelzen erhitzt wird. Schon frühzeitig hatte man auf der anderen Seite beobachtet, daß durch den elektrischen Funken oder die Wirkung der Wärme auch eine Zersetzung des NO herbeigeführt werden kann: so fand Priestley, daß bei andauerndem Durchschlagen von elektrischen Funken, Gay Lussac[555]), daß beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr Stickstoff und Untersalpetersäure gebildet werden, Hofmann und Buff[556]) konnten über Hg abgesperrtes NO durch Funken vollständig in N und O, welches von Hg aufgenommen wurde, spalten, und eine ähnliche Spaltung auch durch glühenden Eisendraht herbeiführen. Berthelot[557]) ferner zeigte, daß durch explodierendes Knallquecksilber vollständiger Zerfall in N und O herbeigeführt werden kann. Was die Höhe der Temperatur anbelangt, bei welcher diese Zersetzungen stattfanden, so stellte Berthelot[558]) fest, daß bereits bei 520° beim Erhitzen in geschlossenen Röhren sich eine beginnende Zersetzung unter Freiwerden von N und Bildung von andern höheren Oxyden des N beobachten läßt, im Gegensatz hierzu aber zeigten Langer und Meyer[559]), daß zwischen 900° und 1200° noch keine Veränderung des NO erfolgt, daß es aber bei 1690° bereits vollkommen zerfallen ist. Wiederum im Gegensatz hierzu fand Emich[560]), daß bei 700° 0,5%, bei 1000° 3—4%, bei 1200° 35—62% zerfallen sind. Man führte dann allmählich bei der Synthese des NO aus seinen Elementen an Stelle des elektrischen Funkens den kräftiger wirkenden elektrischen Lichtbogen ein (Crookes[561]), Rayleigh[562]), von Lepel[563])), erkannte, daß die Wirkung der elektrischen Entladungen, ebenso wie die der geschilderten chemischen Reaktionen, wesentlich in der von ihnen produzierten Temperatur besteht, kam zu der richtigen Erkenntnis, daß ebenso wie die primäre Reaktion zwischen N und O in einer Bildung des NO, seine Zersetzung auch nur in einem Zerfall, in N und O besteht, und die Bildung der höheren N-Oxyde bloß sekundär durch Einwirkung von O auf neugebildetes oder noch nicht zersetztes NO erfolgt, und es gelang endlich in den letzten Jahren (Muthmann und Hofer[564]), Nernst[565])) einen ganz genauen Einblick in den Verlauf der Reaktion

$$NO \rightleftarrows {}^1/_2 N_2 + {}^1/_2 O_2$$

nach der einen oder anderen Richtung in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur zu gewinnen.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich als allgemeines Resultat, daß das NO bei niedrigen Temperaturen ein labiles Gebilde darstellt und sich bloß deshalb nicht weitgehend in N und O zersetzt, weil die Geschwindigkeit dieses Zerfalls eine äußerst geringe ist. Bei höherer Temperatur erfolgt der Zerfall (bis zu einem Gleichgewichtsverhältnis zwischen NO und N_2 und O_2) und auf der anderen Seite erfolgt auch die Vereinigung von N_2 und O_2 zum NO mit einer viel größeren Geschwindigkeit, und es ist möglich, durch plötzliche Abkühlung der Reaktionsmasse das einmal bei höherer Temperatur eingetretene Gleichgewicht, einerlei, von welcher Seite her man es erreicht hat, festzuhalten und bei niedriger Temperatur zu messen.

Entsprechend der negativen Bildungswärme des NO verschiebt sich das Gleichgewicht der oben angeführten Reaktion mit steigender Temperatur nach links, so daß die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2} [O_2]^{1/2}}$ mit steigen-

der Temperatur immer höhere Werte annimmt. Teils durch direkte Messung des Gleichgewichtes, teils durch Berechnung der Konstante mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung, die in diesem Fall leicht zu integrieren ist, da sich die Bildungswärme des NO nicht merklich mit der Temperatur ändert, teils endlich durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher das Gleichgewicht angestrebt wird, wurden von Nernst die folgenden (mit 10^3 multiplizierten) Werte von K und entsprechend die prozentischen Mengen NO, die in einem Gasgemenge von der Zusammensetzung der Luft bei der betreffenden Temperatur vorhanden sind, gefunden.

T (absolut)	$K \cdot 10^3$	% NO ber.	% NO beob.
1500	2,48	0,10	
1800	8,51	0,34	
1811	9,16	0,35	0,37
2000	15,3	0,61	
2033	15,9	0,67	0,64
2195	24,2	0,98	0,97
2500	45,5	1,79	
2580	52,1	2,04	2,05
2675	56,8	2,37	2,23
2900	82,9	3,20	
3200	117,9	4,43	ca. 5

(Wie Brode[566]) zeigte, läßt sich aus der Bestimmung der Konzentration des im elektrischen Flammenbogen gebildeten NO umgekehrt auch dessen Temperatur schätzen.)

Was die Geschwindigkeit der Bildung des NO anbelangt (die Reaktion verläuft bei Abwesenheit von Katalysatoren bimolekular), so fanden Jellinek und Nernst[576]) die folgenden Zeiten, die bei Temperaturen T (abs.) nötig sind, damit in Luft von Atmosphärendruck sich die Hälfte des theoretisch möglichen NO bildet.

T	Zeit	T	Zeit
1000°	81,62 Jahre	2100°	5,06 Sek.
1500°	1,26 Tage	2500°	$1{,}06 \cdot 10^{-2}$ Sek.
1900°	2,08 Min.	2900°	$3{,}45 \cdot 10^{-5}$ Sek.

Daß die NO-Bildung aus N und O lediglich auf thermischem Wege erfolgt, auch dann, wenn man den elektrischen Funken oder Bogen als Wärmequelle benutzt, schien vor allem aus Versuchen von Berthelot[568]) hervorzugehen, welcher fand, daß die sogenannte stille elektrische Entladung keine NO-Bildung in der Luft hervorrufen kann. Nachdem in neuerer Zeit Warburg und Leithäuser[569]) gezeigt haben, daß das Gegenteil der Fall ist, wird man vielleicht damit rechnen müssen, daß auch im Lichtbogen die Bildung des NO keine ausschließlich thermische ist, daß kurzwellige Strahlen oder elektrische Vorgänge hierbei auch eine Rolle spielen, eine Schlußfolgerung, die sich z. B. auch aus den von v. Lepel (l. c.) und von Scheuer[570]) erhaltenen Resultaten ergibt. In welchem Umfange dies aber der Fall ist, läßt sich vorläufig nicht sagen. Daß ein entgegengesetzter Vorgang, der Zerfall des NO (und zwar in N_2O und O), unter dem Einfluß kurzwelliger Strahlen erfolgt, haben im Jahre 1904 Warburg und Regener[571]) beobachtet.

Chemisches Verhalten des Stickoxyds. Verhalten gegen Reduktionsmittel. Stickoxyd kann durch eine Reihe von Reduk-

tionsmitteln ganz oder teilweise seines Sauerstoffs beraubt oder sogar in Ammoniak übergeführt werden. Wasserstoff allein ist entgegen älteren Angaben auch bei höherer Temperatur nicht imstande, das Stickoxyd zu reduzieren (Waldie[572]). Dagegen wird es leicht bei Gegenwart von Platinschwamm (vgl. Faraday[573], Jouve[574]), ferner nach Sabatier und Senderens[575]) auch von fein verteiltem Ni und Cu bis zu NH_3 reduziert. Brennender S erlischt in NO, S-Dampf und NO-Dampf geben beim Durchschlagen elektrischer Funken. schweflige und salpetrige Säure und durch Vereinigung beider Bleikammerkristalle (Chevrier[576]). H_2S und Alkalisulfide (Thomson, Leconte[577]) reduzieren das NO zu N_2O und $(NH_4)_2S$. SO_2 liefert bei Gegenwart von Wasser N_2O und niemals N (Lunge[578]), das letztere findet aber bei Gegenwart von Pt-Schwamm statt (Kuhlmann[579]). Lebhaft brennender Phosphor verbrennt in NO unter Bildung von N, PH_3 reduziert es schon bei gewöhnlicher Temperatur zu N und N_2O, JH zu NH_3 (Chapman[580]). Glühende Kohle, nicht aber CO, entzieht dem NO den ganzen O (Dalton), Bor endlich verbrennt beim Erhitzen nach Deville und Woehler[581]) zu Borsäure und Stickstoffbor. Was die Metalle betrifft, so werden sie durch NO in der Regel erst bei höherer Temperatur oxydiert (vgl. Gay-Lussac[582]). Edelmetalle sind natürlich ohne Wirkung, fein verteilte Metalle, wie sie durch Reduktion der Metalloxyde im H-Strom erhalten werden können, oxydieren sich schon bei niederer Temperatur bei Gegenwart von Stickoxyd (Sabatier und Senderens[583]), Emich[584]). Zinnchlorür liefert nach Divers und Haga[585]), Dummreicher[586]), Chesneau[587]) NH_2OH und NH_3 (in alkalischer Lösung auch Hyponitrite), Chromosalze reduzieren nach Chesneau und Kohlschütter[588]) NO in neutraler Lösung zu NH_3, in saurer zu NH_2OH. Durch alkalisches Pyrogallol wird NO nach Oppenheimer[589]) vorwiegend zu N_2O reduziert.

Verhalten gegen Oxydationsmittel. Nach Schönbein[590]) liefert Wasserstoffsuperoxyd mit Stickoxyd salpetrige und Salpetersäure, PbO_2, Mennige, MnO_2, Ag_2O liefern Nitrite, Goldoxyd und $KMnO_4$ Nitrate, Jod Salpetersäure, indem es selbst zu JH wird; ClO_2 liefert NO_2, wäßrige unterchlorige Säure nach Balard[591]) HNO_3. Über die Einwirkung von NO auf trockenes PbO_2 und MnO_2, verschiedene Chlorate, Jodate, Permanganate und Chromate, wobei Nitrite und Nitrate entstehen, vgl. Auden und Fowler.[592]) Über das Verhalten des NO gegen Salpetersäure siehe den betreffenden Abschnitt bei dieser Säure.

Umsetzungen des Stickoxyds, die auf einer Vereinigung mit anderen Elementen oder Verbindungen beruhen. Das Stickoxyd zeigt insofern das Verhalten eines ungesättigten Körpers, als es sich mit einer ganzen Reihe von Elementen verbinden kann, wobei teils Produkte resultieren, die als Molekularverbindungen betrachtet werden können, teils solche, die als fest zusammengefügte chemische Verbindungen im gewöhnlichen Sinn aufzufassen sind. Bei vielen ist es schwer, eine Entscheidung zu treffen und man scheint es hier mit einem ähnlichen allmählichen Übergang von der einen Klasse zur anderen zu tun zu haben, wie bei den soeben beschriebenen Mono- und Bisnitrosoverbindungen. Es ist ferner auffallend, daß das Stickoxyd, obgleich es sich physikalisch vollkommen monomolekular verhält, sich bei vielen Additionsreaktionen so verhält, als trete das Doppelmolekül $(NO)_2$ in Reaktion, eine Eigentümlichkeit, welche auch das gasförmige Gemenge von NO und NO_2 (Stickstofftrioxyd) zeigt.

1. Stickoxyd und Sauerstoff. Mit Sauerstoff vereinigt sich Stickoxyd bei nicht zu hoher Temperatur zu dem im folgenden Kapitel beschriebenen Stickstoffdioxyd, welches über 150° wieder merklich in NO und O zu dissoziieren beginnt. Nach Beobachtungen von Raschig[593]), die z. B. auch durch Versuche von Schmidt und Böcker[594]), Berthelot[595]), Le Blanc[596]) gestützt werden, scheint es, daß diese Vereinigung merkwürdigerweise in zwei Phasen mit verschiedener Geschwindigkeit verläuft. Die erste Phase entspricht der Bildung eines Gemenges von NO und NO_2:

$$2NO + O = NO + NO_2$$

und verläuft außerordentlich schnell, die zweite entspricht dem Übergang dieses Gemenges in $2NO_2$:

$$NO + NO_2 + O = 2NO_2$$

und verläuft sehr langsam. Dagegen konnten neuerdings Lunge und Berl[597]) bei ihren genauen Versuchen eine solche stufenweise Vereinigung des Stickoxyds mit Sauerstoff nicht nachweisen. Bei sehr tiefer Temperatur (vgl. bei N_2O_3) findet die Vereinigung mit Sauerstoff überhaupt nur bis zur Zusammsetzung N_2O_3 statt. Auch bei Gegenwart von konzentrierter H_2SO_4 wird, selbst bei überschüssigem Sauerstoff, auf 2 Mole NO nur 1 Atom O unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure $NO \cdot OSO_3H$ aufgenommen (Lunge[598])).

2. Stickoxyd und Stickstoffdioxyd vereinigen sich beim Abkühlen zu dem bei tiefen Temperaturen als chemisches Individuum anzusprechenden Stickstofftrioxyd N_2O_3. Zieht man in Betracht, daß NO_2 sich zu bimolekularem N_2O_4 polymerisieren kann, daß dieses mit Ozon N_2O_5 liefert, daß N_2O_3 durch Wasser in HNO_2, und N_2O_4 durch Wasser und Sauerstoff in HNO_3 übergeht, so kann man sagen, daß man aus Stickoxyd und Sauerstoff, resp. Sauerstoff und Wasser mit Ausnahme des Stickoxyduls und der untersalpetrigen Säure alle Oxyde und Säuren des Stickstoffs aufbauen kann.

3. Stickoxyd und Halogene. Mit Chlor verbindet sich NO nach Gay-Lussac[599]) zu einem sich beim Abkühlen auf —15° bis —20° zur braunroten Flüssigkeit verdichtenden Gas, das aller Wahrscheinlichkeit nach (vgl. auch bei NOCl) ein Gemenge von NOCl und Cl, vielleicht eine Molekularverbindung der beiden, darstellt und in Dampfform in die Komponenten zerfällt. Auch die Bindung des NO mit dem Cl im NOCl ist keine sehr feste und wird bei hoher Temperatur gelockert. Von gekühltem Brom wird NO aufgenommen und es entsteht genau wie bei Chlor wahrscheinlich ein Gemenge von Br und NOBr, welches indessen schon bei der Destillation unter NO-Entwicklung zersetzt wird, da im NOBr die Bindung zwischen NO und Br eine noch viel lockerere als beim Chlorkörper ist (vgl. bei Nitrosylbromid). Im Gegensatz hierzu liefert NO mit Fluor das Nitrylfluorid NO_2F (siehe dieses).

4. Stickoxyd und Säuren oder Salze. Das Stickoxyd ist imstande, sich mit einer Reihe von Säuren und Salzen zu verbinden, man weiß aber noch sehr wenig über die Konstitution dieser Verbindungen. Nach Reinsch[600]) verschluckt Phosphorsäure in sirupdickem Zustande NO und liefert mit wenig Wasser große vierseitige Säulen, die beim Erwärmen oder Verdünnen mit Wasser in NO und H_3PO_4 zerfallen. Ähnlich verhalten sich Arsensäure und einige organische Säuren. Nach den älteren Angaben von Kuhlmann[601]) und den neueren von Besson[602]) und Thomas[603]) sind verschiedene Halogenverbindungen teils von Metalloiden (B, Si), teils von Metallen, z. B. Bi, Al, Fe,

imstande, sich mit NO zu festen, durch Wasser zerlegbaren Verbindungen (z. B. $BiCl_3 \cdot NO$, $Fe_2Cl_6 \cdot NO$, $2Fe_2Cl_6 \cdot NO$, $5\,Fe_2Cl_6 \cdot NO$ usw.) zu vereinigen. Cuprichloridlösungen absorbieren nach Versuchen von Kohlschütter und Kutscheroff[604]) NO um so mehr, je mehr komplexe Anionen $(CuCl_2)Cl_2''$ sie enthalten, so daß NO wohl mit diesen komplex verbunden ist. Dasselbe dürfte wohl bei den seit langer Zeit bekannten Verbindungen der Fall sein, die Ferrosalze in wäßriger Lösung mit NO bilden. Diese schon von Priestley und Davy beobachteten und zuerst von Péligot[605]), dann namentlich von Gay[606]) und Thomas (l. c.) untersuchten, dunkelbraun bis schwarz gefärbten Lösungen enthalten das NO nur locker gebunden und verlieren es schon beim Durchleiten von Wasserstoff. Die aufgenommene Menge des NO steigt mit Zunahme des Drucks, mit Abnahme der Temperatur, mit Abnahme des Gewichts des Halogens, nach Kohlschütter und Kutscheroff auch auf Zusatz von HCl (durch welches die Anzahl der komplexen Ionen vermehrt wird). Nach Manchot und Zechentmayer[607]) stellt das Verhältnis 1NO : 1Fe die obere Grenze für die Aufnahme von NO dar.

In reiner Form erhalten wurden zum Teil schon vor längerer Zeit eine Reihe von Fe-, NO- und S-haltigen Verbindungen, die zuletzt von Hofmann und Wrede[608]), Marie und Marquis[609]), Bellucci und Venditori[610]) untersucht worden sind und über deren Konstitution noch keine Klarheit herrscht. Man unterscheidet gewöhnlich die sog. Tetranitrosoeisensulfonate, Salze und Ester der Säure $Fe_2(NO)_4S_2H_2$ Eisenheptanitrososulfonate, Salze der Säure $Fe_4(NO)_7S_3H$ Eisendinitrosothiosulfate, Salze der Säure $Fe(NO)_2S \cdot SO_3H$ und endlich das sogenannte Eisennitrososulfid $Fe_3S_2(NO)_5$. (Analoge Produkte scheinen sich beim Co schwierig, beim Ni noch schwieriger zu bilden.) Am genauesten ist man über die Konstitution der Eisennitrosoverbindungen aus der sogenannten Nitroprussidreihe unterrichtet. Sie entsprechen nach Hofmanns[611]) Untersuchungen der Formel $[Fe(CN)_5 \cdot NO]Me^I{}_2$, wobei NO den Bestandteil des komplexen Fe-haltigen Anions bildet und durch andere Neutralteile (z. B. NH_3, H_2O) ersetzt werden kann (vgl. auch Miolati[612])). Interessante Nitrosoverbindungen, die in isomeren Formen auftreten und der Formel

$$Co(NH_3)_5(NO)X_2, \text{ worin } (X = NO_3 \text{ oder } Cl),$$

entsprechen, haben Sand und Singer[613]) isoliert. Vielleicht besteht die Isomerie darin, daß NO einmal als Neutralteil, das andere Mal als Säurerest darin fungiert (sogenannte Valenzisomerie nach Werner[614])).

5. Stickoxyd und Wasser. Nach Villard[615]) vereinigt sich NO mit H_2O bei 0° unter 10 Atm., bei 12° unter 40 Atm. Druck, über 12° überhaupt nicht mehr zu einem sehr unbeständigen Hydrat. Aus kürzlich von Zimmermann[616]) gemachten Beobachtungen über die Zunahme der Leitfähigkeit des NO-haltigen Wassers, kann vielleicht der Schluß gezogen werden, daß sich NO in geringem Grade an die OH′ und H˙-Ionen des Wassers unter Bildung von salpetriger und untersalpetriger Säure addiert.

6. Stickoxyd und Sulfite liefern die Salze der später zu beschreibenden stickoxydschwefligen Säure $MeON = N \cdot O \cdot SO_3Me$.

7. Stickoxyd und organische Verbindungen. Verbindungen mit beweglichen Wasserstoffatomen addieren nach Traube[617]) NO unter Bildung substituierter Nitrosohydroxylamine. Dasselbe erfolgt mit Zinkalkylen nach Frankland[618]) und nach Sand und Singer[619]) mit den nach Grignard bereiteten Magnesiumhalogenalkylverbindungen.

1. $RH + 2NO \longrightarrow R\cdot N{<}^{NO}_{OH}$.

2. $R_2Zn + 2NO \longrightarrow R\cdot N{<}^{NO}_{O-ZnR} \longrightarrow R\cdot N{<}^{NO}_{OH}$

3. $RMgCl + 2NO \longrightarrow R\cdot N{<}^{NO}_{O-MgCl} \longrightarrow R\cdot N{<}^{NO}_{OH}$

Von Hämoglobin wird nach Hermann[620]) Stickoxyd absorbiert unter Bildung einer Verbindung, die dieselbe Kristallform und dasselbe Absorptionsspektrum wie das Oxyhämoglobin besitzt (dasselbe verändert sich aber beim Verdünnen etwas anders[621])), das NO wird aber schon durch Wasserstoff ausgetrieben. Auch einige andere organische Verbindungen, z. B. Piperidin, sollen sich mit NO verbinden.

Analytisches. NO kann volumetrisch durch Verbrennen mit Wasserstoff (beim Überleiten über eine Platinkapillare) bestimmt werden, wobei gemäß der Gleichung

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2NO} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2H_2} = 2H_2O + \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2}$$

eine Volumkontraktion von 75 % eintritt (vgl. v. Knorre und Arndt[622])). In Kammergasen wird NO gewöhnlich nach Lunge und Schäppi[623]) durch Absorption in $KMnO_4$, Zusatz von überschüssigem Eisenvitriol und Zurücktitrieren mit Permanganat bestimmt.

5. **Untersalpetersäure.** Das Stickstoffdioxyd NO_2, in welches Stickoxyd unter Aufnahme von Sauerstoff übergeht, ist nur innerhalb enger Temperaturgrenzen in einigermaßen reinem Zustande existenzfähig. Es befindet sich nämlich in einem mit sinkender Temperatur zum Tetroxyd N_2O_4 sich verschiebenden Polymerisationsgleichgewicht, so daß man bei mittleren Temperaturen immer mit einem Gemenge der beiden Verbindungen zu tun hat, für welches gewöhnlich der Name Untersalpetersäure benutzt wird; bei höherer Temperatur spaltet es sich unter Bildung von Stickoxyd und Sauerstoff. Da die Untersalpetersäure sich außerordentlich leicht aus Salpetersäure bildet, so ist sie schon sehr lange bekannt. Sie wurde anfangs für gasförmige Salpetersäure gehalten und erst durch die Arbeiten von Gay-Lussac, Dulong, Berzelius wurde ihre richtige Zusammensetzung ermittelt und wurde eine genaue Kenntnis des Körpers angebahnt.

Bildung. Die Untersalpetersäure entsteht vor allem durch Oxydation des NO (die erste Beobachtung darüber rührt von Gay Lussac[365]) her); NO_2 kann sich daher auch bilden, wenn N bei Gegenwart von überschüssigem O oxydiert wird (sie bildet sich z. B. in der Natur aus der Luft unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen und künstlich wird sie auf diesem Wege bei der im Schlußkapitel beschriebenen Luftverbrennung erhalten); sie kann sich andererseits auch bilden, wenn NO unvollständig in seine Elemente zersetzt wird, indem das unzersetzte NO sich mit dem gebildeten Sauerstoff vereinigt.

Um die Untersalpetersäure aus NO darzustellen, leitet man NO (2 Vol.) und O (1 Vol.) trocken durch eine mit Porzellanstücken gefüllte, dann durch eine auf — 20° abgekühlte U-Röhre, wo sich festes, farbloses, kristallisiertes N_2O_4 absetzt (Dulong[625]), Péligot[626])). Ganz ähnlich wie NO kann auch ein Gemenge von NO und NO_2, wie man es z. B. aus rauchender Salpetersäure und As_2O_3 (vgl. bei Stickstofftrioxyd) erhält, durch überschüssigen Sauerstoff oder Luft in Untersalpetersäure verwandelt werden (Hasenbach[627])).

Die Untersalpetersäure entsteht, wie vorhin erwähnt, außerordentlich leicht aus Salpetersäure, welche leicht in NO, O und H_2O zerfällt; aus einer NO_2-reichen sogenannten roten rauchenden HNO_3 kann man die Untersalpetersäure nach Mitscherlich[628] durch Destillation gewinnen. Von salpetersauren Salzen zerfällt das Bleisalz ziemlich glatt unter Bildung von Untersalpetersäure (Gay-Lussac, Péligot, Hasenbach)

$$Pb(NO_3)_2 = PbO + O + 2NO_2$$

und es dient daher vielfach zu ihrer Darstellung. Wie kürzlich Bogorodski[629] fand, liefern auch Alkalinitrate NO_2, wenn man sie im geschmolzenen Zustande elektrolysiert.

Es entsteht endlich Untersalpetersäure aus Silbernitrit durch Wegnahme des Silbers mit Hilfe von Jod (Neelmeyer[630])

$$2AgNO_2 + 2J = N_2O_4 + 2AgJ$$

oder mit Hilfe des sogenannten Nitrylchlorids NO_2Cl (Exner[631]), welches wahrscheinlich bloß ein Gemisch von NO_2 und Cl darstellt, oder endlich durch Wechselwirkung zwischen Salpetersäure- und Salpetrigsäure-Derivaten: a) aus HNO_3 und Salpetrigsäureestern (Wallach[632])

$$HONO_2 + RONO = ROH + N_2O_4,$$

b) aus Bleikammerkristallen (oder Nitrosylchlorid) und Kaliumnitrat (Girard und Pabst[633])

$$NO_2 \cdot SO_3H + KNO_3 = N_2O_4 + KHSO_4.$$

Schmelzpunkt und Siedepunkt. Die Untersalpetersäure ist bei Zimmertemperatur flüssig und erstarrt beim Abkühlen zu Kristallen, für die früher (von Péligot, l. c., Fritsche[634], Müller[635]) zwischen -9^0 und $-13{,}5^0$ liegende Schmelzpunkte angegeben worden sind. Nach neueren Bestimmungen von Ramsay[636] und Bruni und Berti[637] liegt der Schmelzpunkt bei $-10{,}1^0$ resp. $-10{,}95^0$. Die Untersalpetersäure bleibt leicht in unterkühltem Zustande bestehen, was oft von einer Spur von Verunreinigung (HNO_3) herrühren mag. Die kristallisierte Untersalpetersäure ist ganz farblos (vgl. z. B. Deville und Troost[638]), nimmt aber beim Schmelzpunkt bereits eine honiggelbe Färbung an. Die flüssige Untersalpetersäure ist bei niedriger Temperatur (bis 10^0) blaßgelb, darüber hinaus pommeranzgelb (Dulong, l. c.). Für ihren Siedepunkt wurden von verschiedenen Forschern etwas abweichende Temperaturen angegeben: $21{,}6^0$ von Thorpe[639], 22^0 von Péligot (l. c.), 26^0 von Gay-Lussac[624] und Geuther[640], 28^0 von Dulong.[625] Nach Hasenbach[627] wird der Siedepunkt der (aus Bleinitrat dargestellten) Untersalpetersäure durch Behandeln mit Sauerstoff von 22^0 auf 25^0 bis 26^0 erhöht und nach neueren Bestimmungen von Bruni und Berti (l. c.) scheint dies der richtige Siedepunkt zu sein. Die kritische Temperatur ist $171{,}2^0$, die kritische Dichte 0,66 (nach Nadejdin[641]).

Dissoziation des Stickstofftetroxyds und des Stickstoffdioxyds. Die bereits erwähnte Polymerisation des NO_2 zu N_2O_4 ist bei der festen Untersalpetersäure, wie aus folgendem ersichtlich sein wird, wahrscheinlich eine sehr vollständige, bei der flüssigen eine außerordentlich weitgehende; der Betrag derselben konnte allerdings bis jetzt nicht bestimmt werden. Sehr eingehend hingegen haben sich verschiedene Forscher mit dem Gleichgewicht zwischen NO_2 und N_2O_4 bei der Untersalpetersäure in gasförmigem (und auch in gelöstem) Zustand beschäftigt, und diese Untersuchungen sind in historischer Beziehung von Bedeutung gewesen für die Begründung der Lehre

vom Gleichgewicht und von den Reaktionen in Gasen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion

$$NO_2 \rightleftarrows {}^1/_2 N_2O_4, \text{ wonach } \frac{[N_2O_4]^{1/2}}{[NO_2]} = K$$

läßt sich im Gaszustande vor allem, da die Reaktion (im Gegensatz zur Bildung von NO aus N und O) mit einer Volumverminderung verknüpft ist, durch Messung der Dichte bestimmen, die in bekannter Weise[642]) sich als eine Funktion der Partialdrucke von NO_2 und N_2O_4 darstellen läßt, und die so gewonnenen Resultate wurden durch Untersuchung anderer physikalischer Eigenschaften, die sich auch mit der Dissoziation von N_2O_4 ändern (Lichtabsorption, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme) vollkommen bestätigt. Eine weitere Polymerisation der N_2O_4-Moleküle zu größeren Komplexen findet nach Ramsay und Shields[643]) auch bei flüssiger Untersalpetersäure nicht statt; auch in Essigsäure gelöst ergeben Lösungen von 0,9 Proz. bis 9 Proz. nach Ramsay[674]) die Molekularformel N_2O_4. Dagegen erfolgt beim NO_2 bei höheren Temperaturen ein der Polymerisation entgegengesetzter Vorgang, die Dissoziation in NO und O

$$NO_2 \rightleftarrows NO + O,$$

deren Betrag in genau derselben Weise aus den Dichtemessungen berechnet werden konnte.

Dichte. Die Dichte der flüssigen Untersalpetersäure beträgt nach Geuther[640]):

t⁰	—5⁰	—4⁰	—2⁰	—1⁰	0⁰	+5⁰	+10⁰	+15⁰
d	1,5035	1,5030	1,5020	1,5000	1,4935	1,4880	1,4770	1,4740

nach Thorpe[639]) bei +1⁰ 1,4903, bei 21,6⁰ 1,43958.

Die Ausdehnung der flüssigen Untersalpetersäure ist ziemlich regelmäßig. Nach Drion[644]) resp. Thorpe erfüllt eine Volumeneinheit bei 0⁰ bei nachstehenden Temperaturen die folgenden Volumina:

10⁰	21,6⁰	30⁰	50⁰	70⁰	90⁰
1,01480	1,03523	1,04673	1,08367	1,12828	1,18365.

Was die Dichte der gasförmigen Untersalpetersäure betrifft, so fanden zunächst Playfair und Wanklyn[645]) die folgenden Werte, die offenbar wenig genau sind:

t⁰	4,2⁰	11,3⁰	24,5⁰	97,5⁰
d	2,588	2,645	2,52	1,783.

R. Müller[633]) fand:

t⁰	28⁰	32⁰	52⁰	70⁰	79⁰
d	2,70	2,65	2,26	1,95	1,84

und endlich Deville und Troost[638])

t⁰	d	t⁰	d	t⁰	d
26,7⁰	2,65	70⁰	1,92	121,5⁰	1,63
35,4⁰	2,53	80,6⁰	1,80	135⁰	1,60
39,8⁰	2,46	90,0⁰	1,72	154⁰	1,58
49,6⁰	2,27	100,1⁰	1,68	183,2⁰	1,57
60,2⁰	2,08	111,3⁰	1,65		

und aus dem Gang dieser Werte berechneten zuerst Naumann[646]) und Salet[647]), daß es sich um eine Dissoziation der Doppelmoleküle N_2O_4 in einfache Moleküle NO_2 handeln muß. Die Bestimmung der Dichte bei verschiedenen Drucken wurde zuerst von Naumann[648]), dann genauer von E. und L. Natanson[649]) ausgeführt. Aus der tabellarischen Zusammen-

stellung dieser Autoren seien folgende, nach Schreber[650]) ziemlich fehlerfreie Werte hier wiedergegeben.

t	p in mm Hg	d	t	p in mm Hg	d
0,00	37,96	2,4832	50,12	497,75	2,1364
0,00	86,57	2,6737	50,55	261,37	1,9491
0,00	172,48	2,8201	73,19	504,14	1,8178
0,00	250,66	2,9028	73,45	633,27	1,8562
16,16	556,50	2,7791	73,72	107,47	1,6606
18,02	491,60	2,7318	73,76	164,59	1,6784
19,34	639,17	2,7702	74,06	302,04	1,7377
19,83	516,96	2,7213	99,38	658,31	1,6847
49,37	93,75	1,7918	99,79	675,38	1,6818
49,68	182,69	1,8943	99,94	732,51	1,6927
49,70	26,80	1,6634	100,00	520,98	1,6640

Aus diesen Zahlen lassen sich für K (vgl. die Berechnung bei Schreber, l. c. und Haber[651])) die Werte berechnen:

t°	K
0,00	8,06
18,3	3,71
49,9	1,116
73,6	0,544
99,8	0,273

Berechnet man nun in bekannter Weise die bei einer gegebenen Temperatur und bei gegebenem Druck vorhandene Menge von N_2O_4- und NO_2-Molekülen, so findet man, daß z. B. unter atmosphärischem Druck und 64° die Hälfte der Untersalpetersäure als N_2O_4, die Hälfte als NO_2 vorhanden ist, und daß bei 150° ein praktisch vollständiger Zerfall der N_2O_4-Moleküle stattgefunden hat. Mit zunehmendem Druck wächst natürlich der Prozentgehalt an N_2O_4-Molekülen.

Erwärmt man gasförmiges Dioxyd über 150° hinaus, so wird die Dichte infolge der erwähnten zweiten Dissoziation allmählich kleiner. Richardson[652]) hat bei verschiedenen Temperaturen (t) und Drucken (p) die zugehörigen Dichten (d) gemessen und z. B. gefunden:

t°	p (mm Hg)	d	%
130°	718,5	1,600	—
184°	754,6	1,551	5
279°	737,2	1,493	13
494°	742,5	1,240	56,5
620°	760,0	1,060	100,

woraus sich die in der letzten Spalte angeführten dissoziierten Mengen (in Prozenten) ergeben. Über 620° ist also unter gewöhnlichem Druck Dioxyd in nachweisbarer Menge nicht mehr existenzfähig. Die Konstante K_1 des Gleichgewichts zwischen NO_2, NO und O $\left[K_1 = \frac{[NO][O_2]^{1/2}}{[NO_2]}\right]$ nimmt wie K (vgl. oben) gleichzeitig mit der Temperatur schnell ab.

Spezifische Wärme der Untersalpetersäure. Die spezifische Wärme der flüssigen Untersalpetersäure beträgt nach Ramsay[653]) 0,477 cal pro Gramm; für feste Untersalpetersäure hat kein ganz sicherer Wert ermittelt werden können. Die spezifische Wärme der gasförmigen Untersalpetersäure zeigt auf den ersten Blick eigentümliche Werte, welche von der Dissoziation der Verbindung abhängen. Es fanden Berthelot und Ogier[654]) die folgenden

Molekularwärmen C und C_1 (bezogen auf 46 g = NO_2), wobei C die mittlere Molekularwärme zwischen den in derselben Horizontalreihe stehenden Temperaturen t und t_1, C_1 die mittlere Molekularwärme in den in Klammern beigefügten Temperaturgrenzen bedeutet:

t	t_1	C	C_1
26,5°	66,7°	74,7	74,7 (26,5°— 66,7°)
27,7°	103,1°	66,3	57,0 (66,7°—103,1°)
28,9°	150,6°	51,3	27,0 (103,1°—150,6°)
29,0°	198,5°	39,5	9,1 (150,6°—198,5°)
29,2°	253,1°	31,9	8,9 (198,5°—253,1°)
27,6°	289,5°	29,8	12,9 (253,1°—289,5°).

Die Werte C_1 sind anfangs abnorm hoch, sinken dann (mit zunehmender Dissoziation des N_2O_4), erreichen ein Minimum im Temperaturgebiet, wo die Dissoziation fast vollständig ist, und fangen von da ab (da hier die Dissoziation des NO_2 einsetzt) wieder zu steigen. Das Verhältnis $C_p : C_v = k$ variiert hingegen wenig, da es für 6- und für 3atomige Gase nicht allzusehr verschieden ist. Es wurde von L. und E. Natanson[655]) experimentell bestimmt, und es wurde als kleinster Wert bei einer Untersalpetersäure, die zu 15,7% in NO_2-Moleküle dissoziiert war, 1,172 (bei 20°), als größter (beim Dissoziationsgrad von 56,90% 1,274 [bei 22°]), gefunden. Es möge noch auf die theoretischen Untersuchungen von Duhem[656]) und Swart[657]) über die spezifische Wärme der Untersalpetersäure hingewiesen werden.

Dissoziations- und Bildungswärme. Aus der Änderung der Dissoziationskonstante mit der Temperatur nach der van't Hoffschen Formel

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

einerseits und aus der einer bestimmten Temperatur, d. h. einem bestimmten Dissoziationsgrad entsprechenden spezifischen Wärme der Untersalpetersäure andererseits, läßt sich die Dissoziationswärme von N_2O_4 berechnen. Die Berechnung ist von verschiedenen Seiten angestellt worden, und sie hat zu etwas voneinander verschiedenen Werten, die alle um —13000 cal herum liegen, geführt: aus den aus der Gasdichte abgeleiteten Dissoziationskonstanten berechnete Boltzmann[658]) —13920, van't Hoff[659]) —12900, Swart[660]) —13000 und —13050, Schreber[661]) —13132, aus der spezifischen Wärme fanden Boltzmann (l. c.) —13250 und vant' Hoff (l. c.) —12500 g-cal. Die Bildungswärme der gasförmigen Untersalpetersäure unter Bedingungen, wo sie aus 9% NO_2 und 91% N_2O_4 besteht, wurde von Thomsen zu $2N + 4O = N_2O_4$ — 3900 cal gefunden. Unter Berücksichtigung der Dissoziationswärme läßt sich die Bildungswärme des undissoziierten gasförmigen N_2O_4 zu —2650 und die Bildungswärme von NO_2 zu —8125 cal[662]) berechnen. Die Bildungswärme der flüssigen Untersalpetersäure ist nach Berthelot[663]) —2200 und —2500 g-cal (für NO_2 = 46 g) die Verdampfungswärme bei 18° —4300 cal; für die Schmelzwärme fand Ramsay[664]) —32,2 bis —37,2 cal pro Gramm (also —2960 bis —3420 cal pro Mol N_2O_4), womit der aus der Schmelzpunktserniedrigung der Untersalpetersäure von Ramsay berechnete Wert (—33,7 cal pro Gramm) übereinstimmt.

Aus der Bildungswärme des NO (—21575 cal) und des gasförmigen NO_2 (—8125 cal) folgt für $NO_2 = NO + O$ die negative Wärmetönung von —13450 cal, in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß die Konstante

$K_1 = \frac{[NO_2]}{[NO][O_2]^{1/2}}$ analog der Konstante $K = \frac{[N_2O_4]^{1/2}}{[NO_2]}$, und im Gegensatz zur Konstante $K_2 = \frac{[NO]}{[N_2]^{1/2}[O_2]^{1/2}}$ mit steigender Temperatur immer kleineren Werten zustrebt.

Wärmeleitfähigkeit. Bei der im Dissoziationszustande begriffenen Untersalpetersäure ist wegen der mittransportierten Dissoziationswärme die Wärmeleitfähigkeit unter Bedingungen, wo sie aus Molekülen N_2O_4 und NO_2 besteht, etwa dreimal so groß als die Leitfähigkeit des reinen NO_2 (vgl. Magnanini und Malagnini[665]), Magnanini und Zunino[666]), Nernst[667]), Feliciani[668])): die Leitfähigkeitskurven verlaufen den Dissoziationskurven analog. Bei 150° ist die absolute Leitfähigkeit des Dioxyds NO_2 (bezogen auf Millimeter, Milligramm, Sekunden und Celsiusgrade) = 0,0033.

Lichtabsorption und Lichtbrechung. Die Untersalpetersäure zeigt in Gasform zwischen den Teilstrichen 35 und 90 (D = 70) eine Reihe von Absorptionslinien, die zwischen 35 und 70 fein, weiterhin breifer sind; die flüssige Säure zeigt matte schwarze Banden, die mit stark ausgeprägten Linien des Dampfspektrums zusammenfallen (Kundt[669]), Gernez[670])). Die Absorption kommt, worauf auch die Farblosigkeit der Untersalpetersäure bei niederen Temperaturen und die Zunahme der Färbung mit steigender Temperatur hinweist, den NO_2-Molekülen zu (Salet[671]), vgl. auch Luck[672]), Bell[673])), sie ist demnach beim Stickstofftrioxyd, welches im Gaszustande aus NO und NO_2-Molekülen besteht, dieselbe wie bei der Untersalpetersäure, und läßt sich, wie Salet gezeigt hat, genau so wie die Dichte zur Bestimmung des Betrags der Dissoziation von N_2O_4 bei verschiedenen Temperaturen benutzen: sie nimmt bei steigender Temperatur erst zu, und von etwa 150° an, wo eine merkliche Dissoziation der NO_2-Moleküle beginnt, wieder ab.

Die Lichtabsorption bietet ein bequemes Mittel, um die Dissoziation der Untersalpetersäure in Lösungen (die z. B. auch — vgl. Ramsay[674]), S. 133 — durch Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt werden kann) zu untersuchen. Von Cundall[675]) sind solche Untersuchungen an einer Reihe organischer Lösungsmittel angestellt worden — wobei sich gezeigt hat, daß deren spezifischer Einfluß ein bedeutender ist: er ist in erster Linie in bezug auf die Bestandteile additiver Natur, doch machen sich auch konstitutive Einflüsse geltend. Der Brechungsexponent der gasförmigen Untersalpetersäure scheint nach einer alten Bestimmung von Dulong bei etwa 36° 1,000503 zu betragen.[676]) Das Refraktionsäquivalent der flüssigen Untersalpetersäure ist nach Gladstone[677]) für die Linie A = 11,8, das Dispersionsäquivalent (zwischen A und H) = 0,82.

Elektrische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit der flüssigen Untersalpetersäure ist außerordentlich gering und nimmt nach Boguski[678]) mit steigender Temperatur ab, so daß die Verbindung bei 60—70° als ziemlich vollkommener Nichtleiter betrachtet werden kann. Auffallend ist die Tatsache, daß im Moment selbst der Temperaturerhöhung eine bedeutende Widerstandsverringerung erfolgt und zwar um so mehr, je schneller die Temperatur erhöht wird. — Bei gasförmiger Untersalpetersäure konnte de Hemptinne[679]) keine Leitfähigkeit wahrnehmen.

Dielektrizitätskonstante. Nach Messungen von Bädeker[680]) ist die Dielektrizitätskonstante von gasförmiger Untersalpetersäure — in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß Polymerisation eine Abweichung vom Max-

wellschen Gesetz bedingt — größer als man nach der Lichtbrechung erwarten könnte (z. B. 1,00135 bei 68,7°, 1,00229 bei 42,5°, woraus für 36° sich etwa 1,0025 extrapolieren läßt, während n^2 bei 36° (vgl. oben) = 1,001007 ist).

Konstitution der Untersalpetersäure. Für die Konstitution des Stickstoffdioxyds NO_2 kann man von vornherein zwei Formeln in Betracht ziehen: $-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow O\end{smallmatrix}$ (resp. $-N\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ | \\ \searrow O\end{smallmatrix}$) und $-O-N=O$. Für das Tetroxyd ergeben sich entsprechend die Formeln O_2N-NO_2, $O_2N-O-NO$ und $ON-O-O-NO$. Das chemische Verhalten, vor allem die Zersetzung durch Wasser, scheint am meisten für die Formel $O_2N-O-NO$ zu sprechen, und es reagiert daher vielleicht das Dioxyd, aus welchem das Tetroxyd entsteht, tautomer im Sinne der beiden obigen Formeln. Als anorganisches Derivat des Dioxyds kann gewissermaßen die S. 120 erwähnte Oxysulfazotinsäure, als organisches Derivat das Porphyrexid $C_5H_9N_3>NO$ von Piloty und Schwerin[681]) aufgefaßt werden, die beide gleich dem NO_2 gefärbt sind. Ob in dem Komplex NO_2 hier und in anderen Verbindungen ein fünfwertiges N-Atom oder eine Dreiringstruktur angenommen werden muß, konnte bisher nicht entschieden werden.

Chemisches Verhalten. Untersalpetersäure als Oxydationsmittel. Die Untersalpetersäure ist ein außerordentlich kräftiges Oxydationsmittel. Mit überschüssigem Wasserstoff über Platin geleitet, bildet sie unter Erglühen des Platins Wasser und geht selbst in Ammoniak über (Kuhlmann[682])). Nach Sabatier und Senderens[683]) kann Platin durch fein verteiltes Ni oder Cu ersetzt werden. Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel verbrennen nach Dulong[625]) in ihrem Dampf, CO wird bei gewöhnlicher Temperatur zu CO_2, SH_2 zu S oxydiert unter gleichzeitiger Bildung von NO (auf PH_3 soll sie ohne Wirkung sein). Mit Chlorwasserstoff entsteht NOCl, in wäßriger Lösung NO und Königswasser (Gay-Lussac[624])), PCl_3 liefert $POCl_3$ und NO, daneben N_2, NOCl, P_2O_5 usw., BCl_3 unter O-Entwicklung B_2O_3 und angeblich eine Verbindung $BCl_3 \cdot NOCl$ (Geuther[684])). Kalium verbrennt in Untersalpetersäure mit roter Flamme, Na zersetzt sie ohne Feuererscheinung, unterhalb von 500° wird Fe zu Fe_2O_3, Co zu Co_4O_5, Sn zu SnO_2 oxydiert, wobei zuweilen auch Nitrate entstehen (Sabatier und Senderens[685])). Niedere Metalloxyde werden, wie dieselben Autoren fanden, in die höheren Oxydationsstufen verwandelt (Sabatier und Senderens[686])). Infolge einer Reduktion des Stickstoffdioxyds entstehen mit Hilfe von magnesiumorganischen Verbindungen nach Wieland[687]) nicht die erwarteten Säuren RNO_2H, sondern dialkylierte Hydroxylamine R_2NOH.

Untersalpetersäure und Wasser. Bei Zusammentreffen von Untersalpetersäure mit Wasser hängt es ganz von der Temperatur und von den Mengenverhältnissen ab, was für Produkte gebildet werden (vgl. die Untersuchungen von Dulong[625]), Péligot[626]), Gay-Lussac[624]), Fritsche[634]), Schönbein[688])). Fügt man zu Untersalpetersäure unter guter Kühlung (— 20°) wenig Wasser, so färbt sie sich tiefgrün und es bilden sich zwei Schichten, eine obere schwachgrün gefärbte, die im wesentlichen mit Stickoxyden verunreinigte HNO_3 enthält, und eine tiefgrün gefärbte untere, die bei Anwendung von etwas mehr Wasser (5 Mol auf 2 Mole Untersalpetersäure) tiefblau wird und im wesentlichen N_2O_3 darstellt. Es findet also die Hydrolyse des N_2O_4 nicht in glatter Weise nach der Gleichung $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$, sondern selbst bei überschüssigem Wasser nach der Gleichung $2\,N_2O_4 + 2\,H_2O = N_2O_3 + 2\,NO_3H$ statt, eine

Tatsache, die vielleicht durch die große Hygroskopizität der HNO_3 zu erklären ist. Erst bei Anwendung von mehr Wasser entsteht eine homogene Flüssigkeit, die bei guter Kühlung haltbar ist, beim Erwärmen Stickoxyd entwickelt: es findet dann vollständige Hydrolyse zu HNO_2 und HNO_3 statt, von denen sich HNO_2 in der bei der salpetrigen Säure weiter unten beschriebenen Weise in NO, H_2O und HNO_3 zersetzt. Durch die Hygroskopizität der HNO_3 ist wohl auch der Umstand zu erklären, daß N_2O_4, wie Schönbein beobachtet hat, in der Kälte mit H_2O kein NO entwickelt, wenn sie mit überschüssiger konzentrierter HNO_3 verdünnt wird.

Mit wäßrigem Alkali geht Untersalpetersäure unter geringer NO-Entwicklung in Nitrit und Nitrat über. Es sei hier auch bemerkt, daß Bariumoxyd bei 200° nach Dulong (l. c.) von Untersalpetersäure unter Erglühen in ein Gemenge von salpetrig- und salpetersaurem Barium verwandelt wird. Andere Metalloxyde, wie z. B. Bleioxyd, werden mit trockner Untersalpetersäure unter Druck — ein der Bildung der Untersalpetersäure aus Bleinitrat gewissermaßen entgegengesetzter Vorgang — unter Freiwerden von NO in Nitrate verwandelt (Müller[689])).

Während die Untersalpetersäure im trockenen Zustande gegen Sauerstoff indifferent ist (sie wird bloß durch Ozon in das weiter unten beschriebene Pentoxyd des Stickstoffs übergeführt), wird sie bei Gegenwart von Wasser sehr leicht durch Sauerstoff in Salpetersäure (vgl. die Bildungsweisen dieser letzteren) oxydiert. Auch durch viele andere Oxydationsmittel bei Gegenwart von Feuchtigkeit oder Wasser erfolgt die Oxydation zu Salpetersäure.

Untersalpetersäure und Schwefelsäure. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt N_2O_4 ohne Färbung auf, verdünnte mit abnehmender Stärke unter Gelb-, Grün- und Blaufärbung, noch verdünntere wird nur vorübergehend gefärbt (Weber[690])). Nach Lunge[691]) handelt es sich um eine der Wirkung des Wassers analoge Spaltung des N_2O_4-Moleküls durch H_2SO_4, unter Bildung der Nitrososchwefelsäure, welche hydrolytisch durch Wasser in H_2SO_4 und N_2O_3 (resp. bei viel Wasser NO_2H) zerlegt wird.

Untersalpetersäure und Schwefel-, resp. Schwefligsäureanhydrid. Über die Verbindungen, welche NO_2 mit SO_2 und SO_3 gibt, herrscht noch Unklarheit. Nach Weber[692]) soll sich aus NO_2 und SO_2-Dampf bei starker Hitze, nach Provostaye aus NO_2 und flüssigem SO_2 unter Druck, das zuerst von Rose aus NO und SO_3 erhaltene sogenannte Salpetrigpyroschwefelsäureanhydrid $S_2O_5(NO_2)_2$ bilden. Nach Hasenbach[693]) verbinden sich die beiden Gase bei gewöhnlicher Temperatur zu $(NO_2)_2SO_2$, in CS_2-Lösung entstehen nach Friedburg[694]) Bleikammerkristalle. NO_2 und SO_3 geben nach Weber die sogenannte schwefelsaure Salpetersäure $N_2O_4 \cdot 2SO_3$ (vgl. ferner auch die Angaben von Winkler[695]) und Hasenbach).

Addition von Untersalpetersäure an Metalle und Salze. Von flüssiger Untersalpetersäure werden manche Metalle z. B. K, Na, Hg, Pb, unter gleichzeitiger Entwicklung von NO in Nitrate verwandelt. Andere dagegen (Cu, Ni, Fe, Co) geben nach Sabatier und Senderens[696]) eigentümliche Verbindungen, sogenannte Nitrometalle (Cu_2NO_2, Ni_4NO_2, Co_2NO_2), welche beim Erwärmen leicht wieder in die Komponenten zerfallen und mit Wasser unter NO-Entwicklung Nitrite und Nitrate liefern. Sie scheinen den Carbonylverbindungen der Metalle ähnlich zu sein. Nach Thomas[603]) soll sich NO_2 ähnlich dem NO in der Kälte mit verschiedenen Halogenometallen (z. B. zu $BiCl_3 \cdot NO_2$, $SnCl_4 \cdot NO_2$, $FeCl_3 \cdot NO_2$, $4FeCl_2 \cdot NO_2$, $4FeBr_2 \cdot NO_2$)

verbinden. Nach Luck[697]) soll es mit Magnesiumphosphat die Verbindung $2\,MgHPO_4 \cdot NO_2$ geben.

Untersalpetersäure und organische ungesättigte Verbindungen vereinigen sich leicht, wobei an die zwei benachbarten doppelt verbundenen Kohlenstoffatome als Addenden die Reste $-NO_2$ und $-NO_2$ oder $-ONO$ und $-ONO$ oder $-NO_2$ und $-ONO$ oder endlich $-NO$ und $-ONO_2$ der Untersalpetersäure treten. Die letztere Addition ist die häufigste und führt zu den sogenannten Nitrosaten.

Untersalpetersäure als Lösungsmittel. Anorganische Salze werden von flüssiger Untersalpetersäure nicht gelöst, dagegen ist sie ein gutes Lösungsmittel für eine Reihe organischer Verbindungen. Eine elektrolytische Dissoziation findet in Untersalpersäure-Lösungen nach Bruni und Berti[637]) und Frankland und Farmer[698]) nicht statt, vielmehr besitzt die Verbindung sehr geringe dissoziierende Kraft. So existieren die meisten organischen Säuren in Form von Doppel-, zum Teil auch Tripelmolekülen. Die molekulare Siedepunktserhöhung beträgt 13,7°, die molekulare Schmelzpunktserniedrigung 41° (Bruni und Berti, Ramsay[699])).

6. **Stickstofftrioxyd.** Wird NO mit gasförmigem NO_2 im molekularen Verhältnis gemischt, oder wird dem Stickoxyd eine einem halben Atom O entsprechende Menge Sauerstoff zugeführt, so erhält man ein Gas von der Zusammensetzung N_2O_3, welches sich bei niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit und bei noch tieferer zu einem festen Körper von derselben Zusammensetzung kondensieren läßt und welches erst seit dem Jahre 1816 von der Untersalpetersäure unterschieden wird. Das Stickstofftrioxyd zeigt ein merkwürdiges Verhalten: während es in fester und flüssiger Form bei genügend tiefer Temperatur unzweifelhaft als homogener Körper N_2O_3 aufzufassen ist, verhält es sich in Dampfform chemisch zwar meistens auch wie ein chemisch individueller Körper, physikalisch dagegen immer wie ein äquimolekulares Gemenge von NO und NO_2. Jedenfalls liegt also ein Gleichgewicht der Komponenten NO, NO_2 und N_2O_3 vor, in dem letzteres nur in minimaler Konzentration vorhanden ist.

Bildung. Außer durch direkte Vereinigung der Komponenten (des NO und NO_2) im Gaszustande, oder durch Einleiten von Stickoxyd in flüssige Untersalpetersäure, wobei es bis zur Zusammensetzung N_2O_3 aufgenommen wird, und man bei guter Abkühlung das blaue flüssige Stickstofftrioxyd erhält (Péligot[700]), Porschnew[701]), v. Wittorf[702])) kann das Stickstofftrioxyd erhalten werden:

1. Durch Stickstoffverbrennung bei so tiefer Temperatur, bei welcher (vgl. darüber weiter unten) N_2O_3 keinen Sauerstoff weiter aufnimmt; so erhält man es nach Helbig[703]) und zwar direkt in fester Form beim Durchschlagen elektrischer Funken durch flüssige Luft. Auch Stickoxyd und Sauerstoff geben bei genügend tiefer Temperatur nach Francesconi und Sciacca[704]) selbst bei Anwendung überschüssigen Sauerstoffs nur N_2O_3.

2. Stickstofftrioxyd entsteht ferner nach Streiff[705]) und Rammelsberg[448]) durch Zersetzung der Bleikammerkristalle mit Wasser.

3. Aus Untersalpetersäure bildet es sich durch Zusatz von wenig Wasser (vgl. S. 137).

4. Es kann bequem durch Erwärmen von Salpetersäure mit einem Reduktionsmittel, wie arsenige Säure oder Stärkemehl, gewonnen werden. Die Zusammensetzung der hierbei entstehenden Stickstoffsauerstoffverbindungen

ist keine ganz konstante und hängt vor allem von der Konzentration der Salpetersäure ab. Nach den Untersuchungen von Lunge[707]) liefert z. B. HNO_3 vom spez. Gew. 1,20 fast nur NO, HNO_3 vom spez. Gew. 1,35 fast nur Gase von der Zusammensetzung N_2O_3, eine Säure vom spez. Gew. 1,50 endlich Gase, deren Zusammensetzung sich NO_2 nähert. Wahrscheinlich ist der Einfluß der Konzentration so zu erklären, daß HNO_3 durch das Reduktionsmittel primär unter O- und H_2O-Abspaltung in NO_2 übergeführt wird, welches bei Gegenwart von ganz wenig Wasser unverändert entweichen kann, bei Gegenwart von etwas mehr in Übereinstimmung mit dem auf S. 137 Gesagten in HNO_3 und N_2O_3 übergeht, bei Gegenwart von noch mehr Wasser HNO_2 und HNO_3 liefert, wobei HNO_2 sekundär den bereits erwähnten Zerfall in HNO_3, O und NO erleidet.

Physikalische Eigenschaften. N_2O_3 stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein braunes Gas dar, dessen Dichte von Ramsay und Cundall[708]) und von Porschnew (l. c.) bestimmt worden ist und sich gleich der für ein Gemenge von NO und NO_2 berechneten ergibt (unter Berücksichtigung der den Druck und Temperaturverhältnissen entsprechenden Polymerisation von NO_2). Dementsprechend ist auch das Absorptionsspektrum des Stickstofftrioxyddampfes nach Brewster[709]), Luck[710]) und Moser[711]) gleich dem von NO_2. In der Kälte verflüssigt sich N_2O_3 zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei nicht allzu tiefen Temperaturen wahrscheinlich ein Gemenge von N_2O_3, NO und NO_2 darstellt und keinen scharfen Siedepunkt zeigt. Nach Francesconi und Sciacca (l. c.) ist diese Flüssigkeit von -21^0 ab ziemlich homogenes N_2O_3. Die Dichte des flüssigen Stickstofftrioxyds beträgt nach Geuther[712])

t^0	-8^0	-4^0	-1^0	0^0	$+1^0$	$+2^0$
d	1,4640	1,4555	1,4510	1,4490	1,4485	1,4470.

Das Stickstofftrioxyd erstarrt nach v. Wittorf (l. c.) bei -103^0 zu einer blauen Kristallmasse; das von Helbig (l. c.) bei der Verbrennung von flüssiger Luft als schwach bläuliche, pulvrige amorphe Masse erhaltene N_2O_3 schmolz bei -111^0.

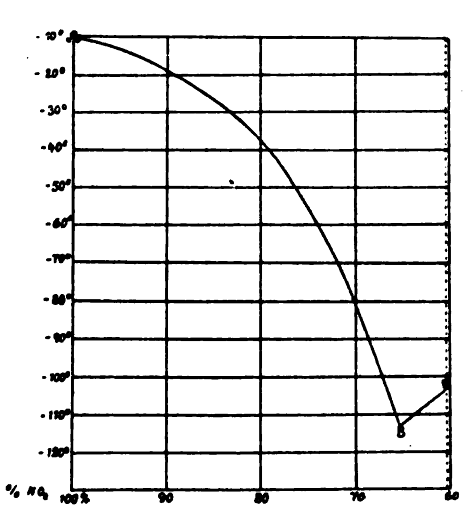


Fig. 3.

Mit Untersalpetersäure mischt sich Stickstofftrioxyd im flüssigen Zustande nach v. Wittorf in allen Verhältnissen. N_2O_4-reiche Gemenge scheiden beim Abkühlen erst N_2O_4, N_2O_3-reiche erst N_2O_3 in fester Form ab, in beiden Fällen so lange, bis die Flüssigkeit die Zusammensetzung 92,2 % N_2O_3 und 7,8 % Untersalpetersäure (63,6 % NO_2 36,4 % NO) erlangt, wo (bei -112^0) ein kryohydratisches Erstarren erfolgt (vgl. nebenst. Fig. 3).

Daraus folgt, daß zwischen -10^0 (dem Schmp. von N_2O_4) und -112^0 sich zwischen N_2O_4 und NO keine andere Verbindung als N_2O_3 bildet.

Chemisches Verhalten des Stickstofftrioxyds. Stickstofftri-

oxyd und Wasser mischen sich in der Kälte zu einer schwachblauen Flüssigkeit, die sich über 0° bei größerer Konzentration unter NO-Entwicklung zersetzt (vgl. bei der salpetrigen Säure), bei größerer Verdünnung als beständig erweist und welche nach Marchlewskis[713]) Versuchen den elektrischen Strom leitet, sicher also die freie salpetrige Säure NO_2H enthält.

Chloroform nimmt Stickstofftrioxyd bei —20° mit anfangs grüner, dann blauer Farbe auf, die bei Zimmertemperatur allmählich grün, dann gelb (Zerfall in NO_2 und NO) wird. Beim Ausschütteln bei 18° mit Wasser fand Ssaposhnikoff[714]), daß z. B. bei der Anfangskonzentration von 1,009 g N_2O_3 im Liter die Verbindung sich zwischen einem gleichen Volumen Wasser und Chloroform im Verhältnis 54:46 bei der Anfangskonzentration 0,0699 im Verhältnis 49:51 verteilt.

Stickstofftrioxyd und Schwefeldioxyd wirken im trocknen Zustande nicht aufeinander ein. Über die bei Gegenwart von Wasser erfolgende Umsetzung vergleiche bei der salpetrigen Säure.

Stickstofftrioxyd und konzentrierte Schwefelsäure vereinigen sich zu Nitrosylschwefelsäure, die auch aus Stickstoffdioxyd und Schwefeldioxyd entstehen kann, und unter den Verbindungen des Schwefels besprochen wird.

Stickstofftrioxyd läßt sich mit Sauerstoff entgegen früheren Angaben nach Porschneff (l. c.) im Gaszustande vollständig in NO_2 überführen. Flüssiges N_2O_3 nimmt Sauerstoff unter Verwandlung in Untersalpetersäure nur so lange auf, als die Temperatur über —100° liegt. Bei tieferen Temperaturen hört die Aufnahme von Sauerstoff auf und es wird dementsprechend auch aus NO und überschüssigem Sauerstoff nach Francesconi und Sciacca (l. c.), einerlei ob die Komponenten in flüssiger oder gasförmiger Form aufeinander einwirken, nur N_2O_3 gebildet. Bei Gegenwart von Wasser geht N_2O_3 genau wie Untersalpetersäure durch Sauerstoff vollständig in Salpetersäure über.

Die Oxydationswirkungen des Stickstofftrioxyds entsprechen denen eines Gemenges von NO und NO_2: so z. B. werden Metalle in Metalloxyde übergeführt, wobei bei gelindem Glühen NO, bei stärkerem N entsteht (Dulong, l. c., Marchand[715])), H_2S wird zu S oxydiert usw. Über das Verhalten zu PCl_3 und PBr_3 vergleiche bei Geuther und Michaelis.[716])

An die doppelte Kohlenstoffbindung lagert sich N_2O_3 an unter Bildung entweder der sogenannten Nitrosite oder der Pseudonitrosite.

7. **Stickstoffpentoxyd.** Das Stickstoffpentoxyd stellt das sauerstoffreichste Oxyd des Stickstoffs dar, ist das Anhydrid der Salpetersäure und entsteht auf verschiedenen Wegen:

1. Wie kürzlich Helbig[717]) fand, durch Oxydation von N_2O_4 mit Ozon.

2. Nach Versuchen von Deville[718]), welcher den Körper zuerst isolierte, durch langsame Einwirkung von Chlor auf Silbernitrat, welches sich in einem auf 50° bis 60° erwärmten U-Rohr befindet.

$$2AgNO_3 + Cl_2 = 2AgCl + O + N_2O_5 .$$

Das Destillat wird in einer auf —20° abgekühlten Vorlage verdichtet, wo sich das Pentoxyd in Form von farblosen Kristallen absetzt (Odet und Vignon[719])). Auf derselben Reaktion beruht vielleicht auch die Bildung von N_2O_5 aus Silbernitrat und dem früher als chemisches Individuum aufgefaßten Nitryl-

chlorid NO_2Cl, welches wahrscheinlich nur ein Gemenge von NO_2 und Cl darstellt.

3. Am bequemsten erhält man das Pentoxyd durch Entwässerung von Salpetersäure. Diese Entwässerung, welche bei absoluter Salpetersäure in geringem Betrage von selbst eintritt, nach Ssaposhnikoff[720]) auch durch H_2SO_4 bewirkt wird, läßt sich bequem mit Phosphorsäureanhydrid durchführen (Weber[721]), Berthelot[722]), L. Meyer[723])). Die möglichst entwässerte und von Stickoxyden freie Salpetersäure, wird unter Vermeidung von Erwärmung mit P_2O_5 versetzt, bis in der dicken Flüssigkeit ungelöstes P_2O_5 vorhanden ist, der flüchtigste Anteil abdestilliert, vom Destillat, welches aus 2 Schichten besteht, die spezifisch leichtere orangefarbige, das N_2O_5 enthaltende abdekantiert, zum Erstarren gebracht und das feste N_2O_5 von der Mutterlauge getrennt. Durch mehrmaliges Schmelzen, Abkühlen und Abpressen wird es rein in Form farbloser, glänzender, gut ausgebildeter, rhombischer Kristalle erhalten, deren spezifisches Gewicht 1,63 beträgt und welche bei 29,5° (Berthelot) schmelzen. Gegen 45° siedet das Pentoxyd, zerfällt aber bei dieser Temperatur bereits deutlich unter Entwicklung brauner (NO_2)-Dämpfe. Schon bei 15° bis 20° ist es gelb gefärbt, noch tiefer ist die Farbe im geschmolzenen Zustande. Nur unterhalb 8° ist es einige Zeit haltbar. Bei höherer Temperatur tritt sehr schnell ein Zerfall in NO_2 und O ein. Mit Wasser geht es ohne Gasentwicklung in Salpetersäure über. Auf Metalle und Kohlenstoff ist es ohne Wirkung, mit trocknem NH_3 liefert es Untersalpetersäure und ein weißes Salz (vielleicht Ammoniumnitrat). (Deville, l. c.) Auf organische Substanzen wirkt es genau so nitrierend wie Salpetersäure.

Die Schmelzwärme des Mol N_2O_5 beträgt nach Berthelot[724]) —8280 cal, seine Verdampfungswärme —4840, die Vereinigung mit einem Mol H_2O 2320, die Lösungswärme in viel H_2O 16200 cal. Aus der Bildungswärme der HNO_3 und ihrer Lösungswärme in Wasser läßt sich für die Bildung des festen Pentoxyds eine Wärmetönung von 13100 cal berechnen, ein Wert, der nahezu gleich ist der Summe der Schmelz- und Verdampfungswärme, so daß sich für gasförmiges N_2O_5 die Bildungswärme aus N und O nicht allzu verschieden von Null ergibt.

8. **Salpetrige Säure.** Bildung. Das dem Stickstofftrioxyd N_2O_3 entsprechende Hydrat NO_2H ist nur in Lösung existenzfähig, bildet aber auch in reinem Zustand existenzfähige Salze NO_2Me, die Nitrite. Außer durch Hydratisierung des Stickstofftrioxyds und Tetroxyds N_2O_4, von denen das erstere reine salpetrige Säure, resp. mit Lösungen von Alkalien, alkalischen Erden oder Carbonaten, Nitrite liefert, welche, falls das N_2O_3 einen kleinen Überschuß an NO enthält, ganz rein entstehen (Divers[725])), das Tetroxyd hingegen sich in ein Gemenge von salpetriger und Salpetersäure resp. von Nitriten und Nitraten verwandelt, kann man die salpetrige Säure und ihre Salze noch auf zwei Wegen erhalten: durch Reduktion der Salpetersäure und der Nitrate und durch Oxydation sauerstoffärmerer resp. wasserstoffreicherer Verbindungen des Stickstoffs.

Beim Schmelzen für sich, mit Blei, mit Kupfer, Kohle (vgl. z. B. Fischer[726]), Stromeyer[727])), beim Erhitzen mit Sulfiten (Etard[728]), Le Roy[729])) usw. gehen verschiedene Nitrate unter Sauerstoffabspaltung in Nitrite über; in wäßriger Lösung kann die Reduktion durch K, Na, Cd, Pb, Zn, Na-Amalgam, nicht aber durch Sn, Al, Fe (Schönbein[730])) geschehen. Ebenso gelingt auch nach E. Müller und Weber[731]), W. J. Müller[732]), E. Müller und

Spitzer[733]) die Reduktion auf elektrolytischem Wege. Bezüglich dieser elektrolytischen Reduktion sei bemerkt, daß in alkalischer Lösung ein Nitrat sowohl zu Nitrit als auch zu Ammoniak reduziert werden kann und das gegenseitige Verhältnis dieser Reaktionsprodukte vom Kathodenpotential abhängt: als besonders geeignet für die Darstellung von Nitriten erwiesen sich Kathoden aus schwammigem Kupfer oder Silber, wie sie durch Zusatz von Cu- oder Ag-Salzen zur elektrolysierenden Lösung dargestellt werden können.

Was die Oxydation der sauerstoffärmeren Verbindungen des Stickstoffs betrifft, so kann z. B. Stickoxyd, genau wie es durch trocknen Sauerstoff in NO_2 übergehen kann, bei Gegenwart von Wasser, durch Sauerstoff oder ein Oxydationsmittel, in salpetrige Säure verwandelt werden. Dies findet nach Gay-Lussac z. B. statt beim Zusammenbringen von NO mit wenig O und mit Kali, bei Behandeln mit in Wasser aufgeschlämmtem Ag_2O, MnO_2, PbO_2 (Schönbein) usw. Auch durch Salpetersäure kann eine Oxydation des Stickoxyds erfolgen (vgl. unter Zersetzung der salpetrigen Säure und unter roter rauchender Salpetersäure).

Vielfach ist die Umwandlung von Ammoniak in salpetrige Säure untersucht worden: sie läßt sich z. B. nach Weith und Weber[734]) und Hoppe-Seyler[735]) mit Hilfe von Wasserstoffsuperoxyd, durch den Luftsauerstoff bei Gegenwart von Fe, Zn und noch besser von Cu (Schönbein[736]) durchführen und besonders leicht nimmt eine Auflösung von gefälltem Kupferhydroxyd in NH_3, wie bereits S. 67 erwähnt, den Sauerstoff aus der Luft unter Bildung von Nitrit auf. (Löw[737])); nach M. Traube[738]) wirkt wahrscheinlich das Kupferoxyd auf das Ammoniak oxydierend ein, indem es zu Oxydul wird, welches sich durch den Luftsauerstoff immer wieder zum Oxyd zurückoxydiert. Bequemer als durch Schütteln mit Luft läßt sich bei Gegenwart von Kupferoxyd die Oxydation des Ammoniaks elektrolytisch ausführen (Traube und Biltz[739]), Müller und Spitzer[740])), wenn man der Flüssigkeit eine genügende Menge Alkali zusetzt; andernfalls geht die Oxydation leicht bis zum Nitrat (offenbar, weil die Nitrite, wie weiter unten erwähnt wird, bloß in alkalischer Lösung beständig sind).

Bildung und Vorkommen in der Natur. Die erwähnten Bildungsweisen der salpetrigen Säure erklären ihr Vorkommen in der Natur, vor allem in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen, wo sie sich als Ammoniumnitrit neben Ammoniumnitrat befindet (vgl. z. B. Chabrier[741])) und ihre Entstehung vor allem dem unter Einfluß elektrischer Entladungen primär sich bildenden NO, zum Teil wohl auch der Verbrennung resp. langsamen Oxydation vieler Körper an der Luft verdankt. Im Boden und daher auch im Grund- und Brunnenwasser finden sich auch Nitrite, und ihr Vorkommen dort beruht, wenn man von der Infiltration der atmosphärischen Niederschläge absieht, auf zwei Bildungsweisen, die den soeben besprochenen entsprechen, nur daß sie eine biochemische Grundlage besitzen: durch gewisse teils pathogene, teils nichtpathogene Mikroorganismen kann Ammoniak und können verschiedene organische Ammoniakderivate zu Nitriten oxydiert werden (durch andere Organismen werden wieder Nitrite in Nitrate übergeführt) und es können wiederum durch Organismen anderer Art oder durch reduzierende Substanzen, die sich bei der Fäulnis tierischer und pflanzlicher Materien bilden, Nitrate zu Nitriten reduziert werden (vgl. z. B. Schaer[742])). Kleine Mengen von Nitriten können daher zu normalen Bestandteilen des Trinkwassers gerechnet werden und erst das Vorkommen von besonders großen

Mengen berechtigt zu dem Schluß, daß es sich um intensive Fäulnisvorgänge oder Verunreinigungen handelt.

Künstlich werden Salze der salpetrigen Säure in beträchtlicher Menge hergestellt, da sie in der organischen Industrie, vor allem für die Herstellung von Azofarbstoffen eine wichtige Rolle spielen.

Chemische Eigenschaften. Stärke. Wie bereits erwähnt, leitet eine wäßrige Lösung von salpetriger Säure den elektrischen Strom, und zwar fand Schümann[743]) bei 25° für ihre Leitfähigkeit die folgenden Mittelwerte:

v	Λ
512	150,7
1024	189,0
1536	217,0,

woraus sich unter der Berücksichtigung der Tatsache, daß für das Natriumnitrit $\Lambda_0 = 115{,}5$ die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions NO_2' also $= 64{,}5$ ist (Pick[744]) fand durch Messungen an Silbernitrit 63 und Vogel[745]) an Ba-Nitrit 61,7), die Dissoziationskonstante im Mittel zu 0,00045 ergibt. In Übereinstimmung hiermit steht der Wert 0,00040, den Blanchard[746]) durch die beschleunigende Wirkung der salpetrigen Säure auf die Zersetzung von Ammoniumnitrit (die durch H·-Ionen beschleunigt wird) fand, während kürzlich von Bauer[747]) durch Messung der Löslichkeitszunahme von CO_2 in K-Nitritlösungen der etwas größere Wert 0,00064 gefunden worden ist. Die salpetrige Säure ist also etwa 20 mal so stark wie Essigsäure und kann zu den mittelstarken Säuren gerechnet werden. Wesentlich geringer als für Essigsäure ist ihre Neutralisationswärme, welche nach Berthelot[748]) z. B. für Ammoniak 9100, für Baryt 10600 cal beträgt (Essigsäure 11900 resp. 13400 cal). Die Dissoziationswärme ist darnach etwa —3000 cal.

Was die Bildungswärme anbelangt, so läßt sich dieselbe aus der von Berthelot (l. c.) und genauer von Thomsen[749]) gemessenen Zersetzungswärme des Ammoniumnitrits

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O + 71770 \text{ cal}$$

unter Berücksichtigung von dessen Lösungswärme (4700 cal) der Bildungs- und Neutralisationswärme des Ammoniaks (20300 resp. 9100 cal) zu

$$N + O_2 + H + aq = NO_2H\,aq + 30770 \text{ cal}$$

berechnen.

Zersetzung und Reduktionswirkungen. Wäßrige Lösungen von salpetriger Säure sind nur in verdünntem Zustande und nur in der Kälte haltbar. Beim Erwärmen werden sie — und dasselbe gilt auch für die Salze der salpetrigen Säure — so zersetzt, daß Stickoxyd entwickelt und Salpetersäure resp. Nitrat gebildet wird. Bekannt ist diese Zersetzung schon seit langer Zeit (vgl. z. B. die Lehrbücher von Mitscherlich, Berzelius, ferner bei Frémy[750])); seit längerer Zeit weiß man auch, daß es sich um einen Vorgang handelt, der nicht an eine höhere Temperatur gebunden ist, daß durch scharfkantige Körper (Gips, Sand, Glassplitter u. dergl.) eine Stickoxydentwicklung auch in der Kälte eingeleitet resp. befördert werden kann, so daß die Reaktion offenbar auch in der Kälte erfolgt, im allgemeinen aber nur eine sehr geringe Geschwindigkeit hat. Einen näheren Einblick in die Art der Zersetzung der salpetrigen Säure und der Nitrite verdankt man aber erst den aus neuerer Zeit stammenden Arbeiten von Montemartini[751]), Veley[752]) und namentlich Ssaposhnikoff[753]) und Abegg und Pick.[754]) Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei Nitriten, deren Kation ein Edel-

metall ist. Wie Abegg und Pick am Silbernitrit feststellten, verläuft hier die Zersetzung, die zu einem Gleichgewicht führt, nach der Gleichung

$$Ag + 2NO_2' = NO + NO_3' + Ag$$

und es liegt ihr die Tendenz des Nitritions zugrunde, unter Abgabe einer negativen Ladung nach außen hin reduzierende Wirkungen auszuüben,

$$2NO_2' = NO_3' + NO + \ominus. \qquad (1)$$

Die Gleichgewichtskonstante $k = \frac{[NO][NO_3']}{[NO_2']^2}$ konnte zu $6{,}7 \cdot 10^{-4}$ bestimmt werden und für die Energie der Bildung von $NO + NO_3'$ aus $2NO_2'$ ergab sich im elektrischen Maß der Wert

$$0{,}43 - RT \ln \frac{[NO_2']^2}{[NO][NO_3']} \text{ Volt}$$

(wobei das Wasserstoffpotential $H_2 | 1nH^{\cdot}$ zum Nullpunkt gesetzt wird). Da dieser Wert bei der Einheit der Konzentrationen (NO in Atm. gemessen) $= 0{,}43$ V wird, so folgt, daß unter diesen Bedingungen, die durch Zersetzung des Nitritions zu erzielende Reduktionswirkung eine weit schwächere als die durch Wasserstoff zu erreichende sein muß; da NO indessen in der Regel nur einen geringen Partialdruck besitzen wird, das logarithmische Zusatzglied daher einen großen positiven Wert erreichen kann, so kann sich auch das gegenseitige Verhältnis bedeutend verschieben. Die Reduktionswirkung der Reaktion (1) äußert sich beim schwach elektropositiven Ag als Kation darin, daß dieses seiner Ladung beraubt und als Metall partiell ausgefällt wird. Geht man zu einem elektropositiveren Kation $M^{\cdot}$ über, so wäre denkbar, daß, wenn diese Reduktion sich nicht erzielen läßt, die Reduktionswirkung des Nitritions sich möglicherweise auf die in Wasser vorhandenen $H^{\cdot}$-Ionen erstrecken müßte, so daß Nitritlösungen von weniger edlen Metallen und von salpetriger Säure selbst unter NO- und H_2-Entwicklung in Lösungen von Nitraten und Metallhydroxyden (resp. basischen Nitraten) oder in Lösungen von Salpetersäure nach den Gleichungen

$$2M^{\cdot} + 2NO_2' + H^{\cdot} + OH' = 2M^{\cdot} + NO + NO_3' + H + OH'$$
$$2H^{\cdot} + 2NO_2' = H^{\cdot} + H + NO + NO_3'$$

übergehen würden. In Wirklichkeit ist eine bedeutendere H-Entwicklung bei der Zersetzung der Nitrite und der HNO_2 bisher nicht beobachtet worden (ob sie in ganz untergeordnetem Betrage erfolgt, bleibt zu untersuchen), es findet vielmehr die Zersetzung im allgemeinen nach den Gleichungen

$$3MNO_2 + H_2O = MNO_3 + 2NO + 2MOH \qquad (2)$$
$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O \qquad (3)$$

statt, die sich beide auch durch die einfachere (4)

$$3NO_2' + H^{\cdot} = 2NO + NO_3' + OH'$$

wiedergeben lassen; denkt man sich im Anschluß an Gleichung (1) diese Reaktion in zwei Phasen zerlegt:

$$3NO_2' + H^{\cdot} = NO + NO_3' + \ominus + NO_2' + H^{\cdot} = NO + NO_3' + NO + OH'$$

so heißt das, daß an Stelle des Vorgangs

$$\ominus + H^{\cdot} = H$$

der Vorgang

$$\ominus + NO_2' + H^{\cdot} = NO + OH' \qquad (5)$$

d. h. die Reduktion eines weiteren N^{III} (Nitrit) zu N^{II} (NO) tritt.

Bei der freien salpetrigen Säure hat Ssaposhnikoff versucht, das der Reaktion (3) entsprechende Gleichgewicht zu ermitteln. Es gelang ihm zu zeigen, daß NO auch von verdünnter Salpetersäure leichter als von

Wasser unter Bildung von HNO_2 absorbiert wird (über die Absorption durch konzentrierte HNO_3 vergleiche bei roter rauchender Salpetersäure), indessen konnten keine ganz konstanten Gleichgewichtswerte hierfür, ebensowenig wie für die Zersetzung der HNO_2 erhalten werden, augenscheinlich deshalb, weil die salpetrige Säure im Wasser in geringem Grade in das sich unmittelbar zersetzende Anhydrid N_2O_3 übergeht, wie sich durch Ausschütteln durch Chloroform leicht nachweisen läßt (über die Verteilung von N_2O_3 zwischen Wasser und Chloroform vgl. S. 141). Bei Gegenwart konzentrierter Salpetersäure wird die Zersetzung der HNO_2, folglich auch die Absorption des NO von HNO_3 durch einen neu hinzutretenden Vorgang, die Anhydrisierung der beiden Säuren zu N_2O_4, wie bei der roten rauchenden Salpetersäure geschildert wird, kompliziert.

Durch eine Reihe von Oxydationsmitteln kann salpetrige Säure vollständig zu Salpetersäure oxydiert werden, so z. B. durch Chlorsäure, Übermangansäure, Wasserstoffsuperoxyd, PbO_2, MnO_2, Goldchlorid unter Abscheidung von metallischem Gold (Schönbein[750]) usw. Ob dieser Oxydation eine primäre Zersetzung der HNO_2 in HNO_3 und NO, welch letzteres dann oxydiert wird, vorangeht, läßt sich im Augenblick nicht sagen.

Oxydationswirkungen. Salpetrige Säure kann in eine Reihe von niedrigeren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs übergeführt werden und demnach einer Reihe von Verbindungen gegenüber (z. B. Zinnchlorür, Schwefelwasserstoff usw.) als Oxydationsmittel wirken. Sehr leicht gelingt diese Verwandlung in sauerstoffärmere Verbindungen des N wie NO, $(NOH)_2$, N_2O, NH_2OH, ferner in N_2 und NH_3 durch Alkalialmagam und auch durch elektrolytische Reduktion. Diese letztere ist von einer Reihe von Forschern (z. B. van der Plaats[755]), Zorn[756]), Zechlin[757]), Tanatar[758]), Ber Suler[759])), die Reduktion durch Alkaliamalgam namentlich von Divers[760]) eingehend untersucht worden; es sind beides Vorgänge, die für die präparative Darstellung der untersalpetrigen Säure (vgl. diese) von Interesse sind. Es scheint als führte die Reduktion der Nitrite primär zu Verbindungen MeON resp. MeNO, die durch Kondensation Hyponitrit, durch Reduktion NH_2OH resp. NH_3 liefern, so daß die Ausbeuten an Hyponitrit mit höheren Konzentrationen wachsen. Bei der elektrolytischen Reduktion hängt die Natur der Reduktionsprodukte in hohem Maße vom Kathodenmaterial ab.

Was das Oxydationspotential der salpetrigen Säure betrifft, so wurde sie früher wegen der beschleunigenden Wirkung, die ihre Gegenwart auf Oxydationen durch Salpetersäure ausübt, für ein stärkeres Oxydationsmittel als diese letztere gehalten. Daß dies nicht der Fall ist, wies Ihle[761]) nach. Er fand z. B. die folgenden Werte für die elektromotorische Kraft der Kette $Pt / HNO_2 / ZnSO_4 / Zn$, als er zu 40 ccm einer KNO_2-Lösung, die 3,73 g HNO_2 äquivalent waren, Schwefelsäure von 58,79 Proz. Gehalt kubikzentimeterweise zusetzte. Setzt man $Zn/ZnSO_4 = -0{,}77$ Volt gegen H, so ergeben sich die Potentiale, wie folgt:

Zugesetzte H_2SO_4	Elektromotorische Kraft der Kette.	Potential HNO_2/Pt
—	1,035	+0,265
1 ccm	1,445	0,675
1 ccm	1,469	0,699
1 ccm	1,479	0,709
1 ccm	1,493	0,723
1 ccm	1,512	0,742
1 ccm	1,577	1,807

Das oben (S. 145) angegebene Potential NO_3', NO_2', NO scheint also dem hier gemessenen wohl nicht zu entsprechen, wenn auch der Wert + 0,43 Volt wegen der Verkleinerung von NO_2 durch den H·-Zusatz (da HNO schwach ionisiert) übertroffen werden könnte. Da jedoch weder Konzentration noch Art der Oxydations- resp. Reduktionsprodukte in den Lösungen bekannt ist, können diese Messungen nur zur ersten Orientierung dienen.

Nitrite. Das Verhalten und die Zusammensetzung der Salze der salpetrigen Säure weisen Verhältnisse auf, die in der geringen Beständigkeit des NO_2'-Ions eine Erklärung finden (vgl. Abegg und Pick, l. c.). In einer wäßrigen Nitritlösung, welche die Ionen M·, NO_2', H· und OH' enthält, kann die soeben geschilderte Tendenz des NO_2'-Ions, in NO und NO_3' unter Abgabe einer elektrischen Ladung überzugehen, entweder dadurch befriedigt werden, daß dem Metallion oder dem H·-Ion die positive Ladung entzogen wird. Das erstere findet bei Edelmetallen, das letztere bei weniger edlen Metallen statt. Die ersteren, wie Ag, zersetzen sich allmählich unter NO-Entwicklung und Abscheidung von Metall, die letzteren, sofern sie unlösliche basische Nitrite oder Hydroxyde liefern können, unter Abscheidung dieser letzteren. Sind die Hydroxyde löslich, so nehmen die Lösungen allmählich basische Reaktion an.

Von den Nitriten erhält man bequem das Bariumnitrit aus Baryt und nitrosen Gasen (das mitentstehende Bariumnitrat kann leicht durch Kristallisation entfernt werden), Natrium- und Kaliumnitrit auf demselben Wege oder auch aus den Nitraten durch Erhitzen (event. unter Zusatz von Blei als sauerstoffbindendes Mittel). Diese Salze oder auch das schwer lösliche Silbernitrit dienen als Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Nitrite durch doppelte Umsetzungsreaktionen. Im Einklang mit dem soeben Gesagten gelingt dies leicht bei Alkali- und Erdalkalimetallen, auch beim Thallonitrit; schwieriger beim Zn, Cd, Hg, Ni, von denen die meisten Forscher bloß basische Salze isoliert haben, und noch schwieriger bei Cu und Pb. Ferrisalze liefern überhaupt bloß Hydroxyd. Die Hydrolyse der frisch dargestellten Alkalinitritlösungen ist anfangs gering, entsprechend der Stärke der salpetrigen Säure, kann aber mit der Zeit, wenn das Stickoxyd entweichen kann, merklicher werden. Die normalen Nitrite sind alle schwach gelb gefärbt, in Wasser mit Ausnahme des Silbersalzes leicht löslich. (Aus neuerer Zeit vergleiche namentlich die Arbeiten von Vogel und Pick über die Nitrite, die auch Literaturhinweise auf frühere Arbeiten enthalten.)

Man kennt bei den Nitriten eine ganze Reihe von komplexen und Doppelsalzen, die die Einzelsalze in sehr verschiedenen Verhältnissen miteinander verbunden enthalten. Die Bindung der Bestandteile in den Komplexen ist keine besonders feste, so daß man außer beim Platin kein einziges Komplexsalz kennt, welches die Reaktionen der Einzelbestandteile nicht zeigt. Für den Komplex $Ag(NO_2)_2'$, den Silbernitrit in Lösung bildet, wurde von Abegg und Pick die Konstante $k = \frac{[Ag(NO_2)_2']}{[Ag][NO_2']^2}$ zu $0{,}68 \cdot 10^3$, für den Komplex $Hg(NO_2)_4''$ die Konstante $k = \frac{[Hg(NO_2)_4'']}{[Hg][NO_2']^4}$ zu $3{,}5 \cdot 10^{13}$ bestimmt. Die Komplexbildungstendenz des Nitritions ist demnach eine geringere als die der Halogenionen, womit auch z. B. die Löslichkeitsverhältnisse der Silbersalze stimmen. In bezug auf seine Elektroaffinität kann das Ion NO_2' zu den mittelstarken Ionen gerechnet werden. Die Entladungstendenz $NO_2' \longrightarrow NO_2$ schätzt Pick[744]) zu 1,11 Volt.

Am bekanntesten unter den Doppelnitriten ist das zum Nachweis des Cobalts dienende Cobaltikaliumnitrit $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2 \cdot 1^1/_2H_2O$.

Organische Amine liefern mit salpetriger Säure gleichfalls primär Nitrite, die aber nur ausnahmsweise isoliert werden können (Wallach[762]). Bei den meisten folgt der Nitritbildung sofort intramolekularer Wasseraustritt, der zu Nitrosoaminen RHN·NO resp. $R_2N \cdot NO$ (vgl. diese) führt, die weiterhin wieder entweder unter N_2-Abspaltung in stickstofffreie Verbindungen ROH oder unter nochmaliger Wasserabspaltung in Azoverbindungen,

$$\text{z. B. } R \cdot CO_2 \cdot CH\begin{matrix} \diagup N \\ | \\ \diagdown N \end{matrix}$$

, übergehen.

Konstitution der salpetrigen Säure und der Nitrite. Für die salpetrige Säure und ihre Salze sind von vornherein zwei Formeln: O:N·OH und $O_2N \cdot H$ in Betracht zu ziehen. Die letztere ist namentlich von Günzberg[763]), Divers[764]) und Kieseritzky[765]) verteidigt worden, teils weil einige Nitrite beim Erhitzen NO_2 abspalten, teils weil sie sich mit Alkyljodiden zu Nitroverbindungen RNO_2 umsetzen können, teils endlich weil die salpetrige Säure eine immerhin geringe Stärke besitzt. Es folgt indessen aus den Messungen von Ley[766]), daß selbst das Mercuronitrit, ungeachtet der großen Affinität des Hg zu N, in wäßrigen Lösungen ein Sauerstoffsalz darstellt, und es dürfte, wenigstens in wäßriger Lösung, dasselbe für alle anderen Nitrite und für die salpetrige Säure selbst gelten; ob nicht im festen Zustand einige Salze, die, wie z. B. das Ag-Salz, mit Jodalkylen sowohl Alkylnitrite RONO, wie Nitroverbindungen geben, Stickstoffsalze oder ein Gemenge von Sauerstoff und Stickstoffsalzen darstellen, ist vorläufig nicht zu entscheiden.

Nachweis und Bestimmung der salpetrigen Säure. Bei der etwas übertriebenen Bedeutung, die man dem Vorkommen von Nitriten im Erdboden beigemessen hat, bemühte man sich intensiv, genaue und zuverlässige Nachweis- und Bestimmungsmethoden für die salpetrige Säure auszuarbeiten, und es gibt heute wenig chemische Verbindungen, für deren Erkennung man über so empfindliche Reaktionen verfügt, wie dies bei der salpetrigen Säure der Fall ist.

An der Spitze stehen diejenigen Farbenreaktionen, welche die salpetrige Säure durch Übergang in eine Diazoverbindung (mit Hilfe eines aromatischen Amidokörpers) und deren weitere Kuppelung zu einem Azofarbstoff liefert. Die gelbe bis orangerote Farbe, die NO_2H mit Diamidobenzoesäure gibt (Grieß[767])), läßt einen Teil in $5 \cdot 10^6$ Teilen Wasser, die gelbe Färbung mit m-Phenylendiamin oder Toluylendiamin läßt einen Teil in $10 \cdot 10^6$ Teilen Wasser erkennen; die Kombination von Sulfanilsäure und 1-Amino-, 8-Naphtol-, 4,6-Disulfosäure (Erdmann[768])) einen Teil in $300 \cdot 10^6$, von Sulfanilsäure und α-Naphtylamin (Grieß[769])) einen Teil in $1000 \cdot 10^6$ und von Amidobenzoesäure und Amidonaphtoldisulfosäure sogar einen Teil in $2000 \cdot 10^6$ Teilen Wasser (Mennicke[770])). Hochempfindlich ist auch die Orangefärbung mit Guajacol (Spiegel[771])). Sehr empfindlich ist ferner die Jodreaktion; man kann mit ihrer Hilfe bei Gegenwart von Stärke NO_2H noch in einer Verdünnung von $1:10^{17}$ nachweisen. Charakteristisch ist ferner für die salpetrige Säure die Blaufärbung, die sie in einer Lösung von Diphenylamin in H_2SO_4 hervorruft, die Entfärbung von $KMnO_4$, die Rotfärbung von alkoholischen Indollösungen usw. Was die quantitative Bestimmung betrifft,

so kann dieselbe kolorimetrisch mit Hilfe einer der erwähnten Farbenreaktionen, volumetrisch durch Kaliumpermanganat oder Jod (vgl. Raschig[772]), und endlich gasvolumetrisch durch Überführung in NO erfolgen, welches bei der Einwirkung auf JH (Meisenheimer und Heim[773]) oder auch auf Eisenchlorür in neutraler oder essigsaurer Lösung (vgl. Piccini[774]), Pellet[775]), van Deventer[776])) entwickelt wird.

Halogenderivate der salpetrigen Säure. Denkt man sich in der salpetrigen Säure das Hydroxyl durch Halogen ersetzt, so gelangt man zu den Verbindungen NOFl, NOCl und NOBr, die einerseits an Halogenderivate anderer anorganischer und organischer Säuren, z. B. $POCl_3$, CH_3COCl, erinnern (sie werden wie alle Säurechloride, Bromide usw. durch Wasser in Säuren und Halogenwasserstoff zerlegt), auf der andern Seite aber wegen ihrer Entstehung aus Stickoxyd und Halogen und wegen des Zerfalls in diese Bestandteile (der um so leichter erfolgt, je höher das Atomgewicht des Halogens ist) an die zahlreichen Additionsprodukte erinnern, die das Stickoxyd liefert, und die alle Zwischenstufen zwischen lockeren Molekularverbindungen und festgefügten chemischen Verbindungen im gewöhnlichen Sinn umfassen.

Nitrosylfluorid, NOF, ist erst kürzlich von Ruff und Stäuber[777]) durch Umsetzung von Nitrosylchlorid mit Fluorsilber (im Platingefäß bei 200°—250°) erhalten worden, und stellt ein farbloses Gas dar, welches sich beim Abkühlen zu einer bei —56° siedenden Flüssigkeit verdichtet, die bei —134° zu einer festen Masse erstarrt. Die Dichte des gasförmigen Nitrosylfluorids beträgt: $d_{23}^{760,1} = 1{,}683$, $d_{23,5}^{758,19} = 1{,}699$, $d_{23}^{758,9} = 1{,}721$. Der noch wenig untersuchte Körper ist außerordentlich reaktionsfähig und greift viele andere Verbindungen an. Aus Nitrosylschwefelsäure und NaF analog den anderen Halogenderivaten der salpetrigen Säure konnte er noch nicht erhalten werden.

Nitrosylchlorid, NOCl, kann auf verschiedenen Wegen entstehen: 1. Infolge der zuerst von Gay-Lussac[778]) gemachten Beobachtung durch direkte Vereinigung von NO und Cl. 2. Bei der Einwirkung von NO auf $FeCl_3$ bei höherer Temperatur (Thomas[779])). 3. Nach Müller[780]) aus Untersalpetersäure und Chlorwasserstoff bei niedriger Temperatur. 4. Durch Einwirkung der Chloride von P und des $AsCl_3$ auf NO_2, N_2O_3, KNO_3 (Naquet[781])). 5. Durch Destillation von sogenanntem Königswasser (vgl. dieses), indem es ebenso wie nach Methode 3 an Stelle des eigentlich aus HNO_3 und HCl zu erwartenden Nitrylchlorids NO_2Cl entsteht (Gay-Lussac). 6. Durch Erhitzen von Nitrosylschwefelsäure mit NaCl auf 85° (Tilden[782]), Girard und Pabst[783])):

$$NO_2 \cdot SO_3H + NaCl = NaHSO_4 + NOCl.$$

7. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf einige Nitrosamine (Lachmann[784]))

$$R_2NNO + HCl \longrightarrow [(R_2 \cdot N \cdot NO \ldots H)Cl] \longrightarrow R_2NH + NOCl.$$

Zur Darstellung leitet man die beim Erwärmen von Königswasser entweichenden Gase nach dem Trocknen durch Chlorcalcium in konzentrierte H_2SO_4, vermischt die so entstehende H_2SO_4-Lösung von Bleikammerkristallen mit NaCl und erwärmt gelinde (Tilden); oder auch, man läßt die Vereinigung von NO und Cl bei Gegenwart feinkörniger, gut getrockneter Tierkohle vor sich gehen (Francesconi und Bresciani[785])).

Das Nitrosylchlorid bildet einen bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Körper von der Dichte 2,29—2,32 (bei 10°), der sich in der Kälte zu einer roten bei —5,6° siedenden Flüssigkeit kondensieren läßt, welche nach Geuther[786]) bei —12° die Dichte 1,4165, bei —15° 1,4250, bei —18° 1,4330

besitzt; bei noch tieferer Abkühlung erstarrt das Nitrosylchlorid zu einer gelben, festen Masse, die nach van Heteren[787]) bei —65°, nach Francesconi und Bresciani bei —60° bis —61° schmilzt. Die kritische Temperatur liegt bei 163°—164°. Das Absorptionsspektrum stellt ein Bandenspektrum dar, mit drei Banden im Rot und drei schwächeren Banden im äußersten Grün (Magnanini[788])).

Gegen Wärmezufuhr ist die Bindung des NO und Cl im Nitrosylchlorid ziemlich beständig. Nach Sudborough und Miller[789]) zeigt erst bei 700° die Abnahme der Dampfdichte den Beginn einer Dissoziation an. Dagegen wird die Bindung leicht bei einigen chemischen Umsetzungen aufgehoben. Abgesehen davon, daß NOCl durch Wasser gleich allen Säurechloriden vollständig hydrolysiert wird, vermag es sich analog z. B. dem Stickstofftrioxyd und Stickstofftetroxyd an organische Doppelbindungen zu addieren:

$$>C=C< + NOCl = >C(NO)-CCl<$$

Mit SO_3 vereinigt es sich zu dem Chlorid der Nitrosylschwefelsäure $NO_2 \cdot SO_2 \cdot Cl$; mit Metalloxyden liefert es Nitrite und Chloride, Metalle greift es nach Sudborough[790]) teils schon in der Kälte (z. B. As, Sb, Bi, Sn, Zn, Hg, Al, Fe), teils erst bei 100° (Cd, Pb, Tl, Cu, Au, Pt), teils (Mg) gar nicht an; organische Amine werden, indem die NH_2-Gruppe und der NO-Rest — ähnlich wie bei der Diazotierung — als N_2 und H_2O austreten, in Chloride übergeführt (Solonina[791])).

Mit einer Reihe von Chloriden vereinigt sich NOCl zu Doppelverbindungen, die von Sudborough und van Heteren näher untersucht worden sind, eine sehr verschiedenartige Zusammensetzung aufweisen

(z. B. $ZnCl_2 \cdot NOCl$, $FeCl_3 \cdot NOCl$, $SnCl_4 \cdot 2NOCl$, $SbCl_5 \cdot 5NOCl$)

und je nach der Natur des Metalls entweder leicht in die Komponenten zerfallen resp. NO abspalten [z. B. $CuCl \cdot NOCl (\longrightarrow CuCl_2 + NO)$, $BiCl_3 \cdot NOCl$] oder sehr beständig sind und sich sogar unzersetzt sublimieren lassen (z. B. $PtCl_4 \cdot NOCl$, $AuCl_3 \cdot NOCl$).

Entgegen den Angaben von Gay-Lussac, der aus NO und Cl noch eine Verbindung $NOCl_2$ isoliert zu haben glaubte, ist nach neueren Versuchen von van Heteren die Existenz einer solchen Verbindung unwahrscheinlich. Auch mit flüssigem Chlor mischt sich das NOCl bloß, ohne sich damit merklich zu verbinden.

Nitrosylbromid, NOBr, bildet sich — analog dem NOCl — als schwarzbraune Flüssigkeit beim Einleiten von NO in stark (auf —7° bis —15°) abgekühltes Brom (Landolt[792])) oder bei der Einwirkung von NaBr auf Nitrosylschwefelsäure (Girard und Pabst, l. c.), und beginnt bei —2° zu sieden, hierbei bereits — im Gegensatz zu dem beständigeren NOCl — teilweise in NO und Br zerfallend, so daß der Siedepunkt infolge der Anreicherung des Rückstandes an dem schwerer flüchtigen Brom andauernd steigt. Landolt nahm sogar die Existenz bromreicherer Verbindungen des NO ($NOBr_2$ und $NOBr_3$) an, was aber nach Fröhlichs[793]) Untersuchungen unwahrscheinlich ist. Beim Sättigen von Br mit NO bis zur Zusammensetzung Br_2NO konnte Roozeboom[794]) bei den Temperaturen t die folgenden Spannungen p beobachten:

t:	—10°	—8°	—4°	—0°
p:	601 mm	631 mm	729 mm	889 mm.

Nitrosylbromid wird von unechtem Blattgold und Hg unter Bildung von Bromiden und Entwicklung von NO zersetzt, liefert mit Wasser salpetrige und Bromwasserstoffsäure, mit Alkalien Nitrite und Bromide, mit Aminen analog dem NOCl Bromverbindungen.

Ein Nitrosyljodid konnte bis jetzt nicht erhalten werden und dürfte bei der Abnahme der Stabilität in der Reihe der Stickoxydhalogenverbindungen höchstens bei sehr tiefer Temperatur existenzfähig sein.

Salpetrigsäureester. Durch Ersatz von H in der salpetrigen Säure durch einen kohlenstoffhaltigen Rest R entstehen die Ester der salpetrigen Säure von der allgemeinen Formel ONOR. Der Rest ONO kann in einem organischen Molekül mehrere Male vorkommen, jedoch sind im Gegensatz zu den Nitroverbindungen keine Alkylnitrite mit mehr als einem Rest ONO an ein und demselben Kohlenstoffatom bekannt.

Die Salpetrigsäureester sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie sich bilden. Sie entstehen nicht nur bei niedriger Temperatur aus Stickstofftrioxyddämpfen, resp. NOCl, und Alkoholen, sondern auch aus Alkoholen und wäßriger salpetriger Säure, und zwar zuweilen mit einer Geschwindigkeit, die an die Salzbildung erinnert, und vielleicht durch nacheinander folgende Addition und Abspaltung von Wasser (Baeyer und Villiger[795]))

$$N\langle^{OH}_{O} + HOR \longrightarrow N \langle^{O}_{OH}_{H}_{OR} \longrightarrow N\langle^{OR}_{O} + H_2O$$

zu erklären ist. Auch die Umsetzung zwischen einem fertigen Nitrit mit einem großen Rest R und einem Alkohol R_1OH (mit kleinem R_1), bei welcher ein gegenseitiger Austausch erfolgt,

$$RONO + R_1OH = R_1ONO + ROH$$

findet außerordentlich schnell statt. Die Alkylnitrite werden auch neben Nitroverbindungen aus Silber- oder Mercurinitrit mit Jodalkylen erhalten. Sie sind neutrale Verbindungen, die leicht oxydabel und entsprechend der leichten Bildung aus salpetriger Säure leicht zu derselben wieder verseifbar sind. Die Gruppierung ONO kommt auch in den auf S. 123 und 141 erwähnten Nitrositen vor.

Salpetrige Säure und schweflige Säure. Die Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure, die aus Rücksicht auf den Bleikammerprozeß eine große praktische Bedeutung besitzt, ist schon wiederholt von verschiedenen Seiten untersucht worden. Die Anhydride der beiden Säuren wirken, wie bereits auf S. 141 bemerkt, nicht aufeinander ein, wohl aber erfolgt die Einwirkung bei Gegenwart von Wasser, und die sich hierbei abspielenden Vorgänge sind als Kondensationsreaktionen zu betrachten, die noch durch Verseifungsreaktionen kompliziert werden können. Rein theoretisch würde man für einen Kondensationsvorgang zwischen der salpetrigen und schwefligen Säure die drei Gleichungen

1. $O \cdot NOH + HSO_3H \longrightarrow ON \cdot SO_3H$ (Nitrososulfosäure),
2. $OHNO + 2HSO_3H \longrightarrow HON(SO_3H)_2$ (Hydroxylamindisulfonsäure).
3. $OH \cdot NO + 3HSO_3H \longrightarrow N(SO_3H)_3$ (Nitrilosulfonsäure)

aufstellen können. Von den drei hierbei zu erwartenden Produkten sind bereits (und zwar bei den amidartigen Derivaten des Ammoniaks und des Hydroxylamins) die zwei letzteren samt ihren Verseifungsprodukten (der

Imido- und Amidosulfonsäure aus Nitrilosulfonsäure, und der Hydroxylaminmonosulfosäure aus Hydroxylamindisulfosäure) beschrieben worden, während im folgenden noch die Frage nach der Existenz des dritten Kondensationsprodukts, der Nitrososulfosäure, gestreift werden soll.

Die Kenntnis der erwähnten Schwefelstickstoffsäuren, zu denen noch die Sulfazotinsäure und die Hydroxylamintrisulfonsäure samt ihren Verseifungsprodukten hinzutritt, verdankt man namentlich der Arbeit von fünf Forschern: Frémy, Claus, Berglund, Raschig und Divers (z. T. mit Haga). Von diesen war Frémy derjenige, welcher zuerst eine große Anzahl der hierher gehörigen Säuren dargestellt hat, ihm folgte Claus, welcher für sie Konstitutionsformeln aufzustellen versuchte und u. a. in richtiger Weise annahm, daß in ihnen Sulfogruppen enthalten sind; Berglund ermittelte dann in richtiger Weise die Zusammensetzung und Konstitution der Nitrilo-, Amido- und Imidosulfonsäure, Divers und Raschig endlich klärten erstens die Konstitution einiger auch nach den Arbeiten von Berglund noch unklar gebliebener Verbindungen auf, bewiesen ferner, daß eine große Anzahl von Schwefelstickstoffsäuren, an deren Existenz man vor ihnen glaubte und die das ganze Gebiet zu einem außerordentlich komplizierten gemacht hatten, nicht existieren, und ermittelten endlich die genauen Bildungsbedingungen für die einzelnen der erwähnten Säuren. Von Raschig wurde schließlich versucht, den Kondensationsvorgang zwischen der schwefligen und salpetrigen Säure zur Erklärung des Bleikammerprozesses zu verwenden.

Der Reaktionsverlauf zwischen salpetriger und schwefliger Säure ist ein derartiger, wie man ihn auf Grund der bereits beschriebenen Eigenschaften der Kondensationsprodukte voraussehen kann. Geht man aus von freier salpetriger Säure und Bisulfit (z. B. HSO_3K), so bilden sich je nach den Mengenverhältnissen der beiden Körper entweder $OHN(SO_3K)_2$ oder $N(SO_3K)_3$; die Frage, ob $ON \cdot SO_3K$ als Zwischenprodukt von meßbarer Lebensdauer unter diesen Bedingungen auftritt, kann wohl eher mit nein als mit ja beantwortet werden, da es noch nie beobachtet worden ist. In der neutralen Flüssigkeit sind die Salze wenigstens kurze Zeit beständig und lassen sich auch isolieren. Vergrößert man die Menge des Alkalis (nimmt man z. B. KNO_2 statt NO_2H), so erfolgt die Kondensation mit Rücksicht darauf, daß das primäre Kondensationsprodukt $OHN(SO_3K)_2$ durch Alkali rückwärts in NO_2K und SO_3K_2 gespalten werden kann, weniger leicht. Tritt sie (z. B. durch Vergrößerung der aktiven Menge der Komponenten) doch ein, so führt sie natürlich zu denselben Sulfonaten, von denen namentlich das Nitrilosulfonat in der schwach alkalischen Flüssigkeit beständig ist, so daß zu seiner Darstellung tatsächlich diese Bedingungen getroffen werden. Vergrößert man die Menge des Alkalis noch mehr, so fängt die Reaktion an unvollständig zu werden und tritt schließlich überhaupt nicht mehr ein.

Wenn man auf der anderen Seite nach den Produkten fragt, welche sich bei einer Reaktion zwischen salpetriger und schwefliger Säure in saurer Lösung bilden, so läßt sich voraussehen, daß sie primär bei einem großen Überschuß an schwefliger Säure zu Nitrilosulfonsäure, bei einem geringeren zu Hydroxylamindisulfonsäure führen wird und, da beide Säuren an sich nicht existenzfähig sind, man nur die Produkte ihrer Hydrolyse in saurer Lösung ($HN(SO_3H)_2$, H_2NSO_3H, $OHNH(SO_3H)$, eventuell sogar NH_3 und NH_2OH) erhalten wird. Mit dieser Erwartung stimmen die Versuche im großen und ganzen überein. Was sich aber bei der Nichtexistenz des

Salzes $ON \cdot SO_3K$ nicht voraussehen läßt, das ist die Existenz der zugehörigen Säure $ON \cdot SO_3H$, der

Nitrososulfosäure. Diese Säure, deren Existenz Raschig in hypothetischer Weise schon vor längerer Zeit angenommen hatte, ist zwar auch in neuerer Zeit nicht direkt isoliert worden, es läßt sich aber ihre vorübergehende Bildung mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit nachweisen: bei der Einwirkung äquivalenter Mengen von SO_2 und NO_2H in wäßriger Lösung aufeinander, verschwinden beide aus der Lösung und man erhält eine außerordentlich unbeständige Verbindung der beiden, die sehr schnell in Nitroxyl (resp. N_2O) und Schwefelsäure gespalten wird; beständiger erweist sie sich bei Gegenwart einer starken Säure. Daß man es hier wahrscheinlich mit der Nitrososulfosäure zu tun hat, folgt aus der Spaltung und auch aus der Einwirkung von NO_2H, die zur

Nitrosisulfosäure, $HO_2N \cdot SO_3H$, führt. Im Jahre 1896 fand Sabatier[796]), daß, wenn man eine Lösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure, die, wie weiter unten gezeigt wird, im wesentlichen Nitrosylschwefelsäure $NO_2 \cdot SO_3H$ enthält, mit Reduktionsmitteln (metallischem Cu, Hg, Cuprosalzen, Ferrosalzen usw., auch mit schwefliger Säure) behandelt, daß, wenn man ferner in mit SO_2 gesättigte H_2SO_4 ein Gemisch von NO und Luft einleitet oder endlich auf Lösungen von Metallsulfaten in H_2SO_4 NO einwirken läßt, man tief gefärbte Lösungen erhält, welche eine S- und N-haltige Säure resp. deren Salze enthalten. Schon im Jahre 1879 hatte übrigens Lunge[797]) die Bildung dieser Säure gelegentlich der Konstruktion seines Nitrometers beobachtet und auch festgestellt, daß sie sich bei der Einwirkung von Stickoxyd auf in H_2SO_4 gelöste Nitrosylschwefelsäure bildet. Die Lösungen der Säure sind blau, die der Cu-Salze noch tiefer blau, die der Fe-Salze rot gefärbt. Die Verbindungen bilden sich sehr leicht (bei Anwendung von SO_2 ist zur Beschleunigung der Reaktion Gegenwart von Wasser nötig, sonst möglichst konzentrierte H_2SO_4 vorzuziehen), sind aber unbeständig und zersetzen sich leicht unter Entwicklung von Stickoxyd. Sabatier hielt die Säure für $ON(SO_3H)_2$, ohne diese Annahme durch eine Analyse bestätigen zu können; eine neue Untersuchung von Raschig[798]) zeigte aber, daß diese Annahme nicht richtig ist, denn erstens läßt sich die Säure durch Zufuhr von $^1/_2$ O in die Nitrosylschwefelsäure verwandeln, zweitens ist sie zweibasisch und drittens kann sie sich aus $OHNHSO_3H$ durch Oxydation bilden, woraus sich ihre Konstitution mit großer Wahrscheinlichkeit zu

$$O{=}N{\overset{\displaystyle OH}{\diagup}}{-}SO_3H$$

ergibt. Was ihre Entstehung aus Nitrosylschwefelsäure und SO_2 betrifft, so ist sie nach Raschig so zu deuten, daß die erstere in NO_2H und H_2SO_4 gespalten wird, NO_2H und SO_2 zu $NO \cdot SO_3H$ zusammentreten und diese letztere durch NO_2H unter NO-Entwicklung Nitrosischwefelsäure bildet:

$$SO_2{\begin{matrix}\diagup NO \\ \diagdown OH\end{matrix}} + HONO = NO + SO_2{\begin{matrix}\diagup N{\begin{matrix}\nearrow O \\ -OH\end{matrix}} \\ \diagdown OH\end{matrix}}.$$

Da diese leicht wieder in $NO + H_2SO_4$ zerfällt, so sind nach Raschig diese Reaktionen imstande, ein getreues Bild der Vorgänge in den Bleikammern

zu geben. Einfacher wird nach den neuesten Untersuchungen von Lunge und Berl[799]) dieses Bild durch die Wahrnehmung, daß Nitrosylschwefelsäure durch SO_2 direkt zu Nitrosischwefelsäure (für die von den beiden Autoren der Name Nitrosulfonsäure vorgeschlagen wird) reduziert werden, und diese letztere sich leicht wieder in Nitrosylschwefelsäure zurückoxydieren kann, so daß man es im wesentlichen mit einer Sauerstoffübertragung durch die Nitrosylschwefelsäure zu tun hat.

Salpetrige Säure und Schwefelsäure. Salpetrige Säure und Schwefelsäure vereinigen sich bei Abwesenheit von Wasser (z. B. wenn man Nitrite in H_2SO_4 auflöst) zu Nitrosylschwefelsäure (vgl. bei Schwefelsäure). Die Nitrosylschwefelsäure spielt eine wichtige Rolle bei der Analyse von nitrosen Gasen (Gemengen von NO und NO_2). Ein äquivalentes Gemenge von NO und NO_2 wird beim Durchleiten durch H_2SO_4 in $NO_2 \cdot SO_3H$, NO_2 allein in $NO_2SO_3H + HNO_3$ verwandelt, NO passiert die Säure unverändert. Die durch SO_4H_2 absorbierten Verbindungen ($NO_2 \cdot SO_3H$ und HNO_3) spalten beim Schütteln mit Hg ihren N quantitativ als NO ab (die vorübergehende Blaufärbung zeigt hier die Bildung von Nitrosisulfosäure an), andererseits kann in einer mit H_2O verdünnten Probe der Gehalt an NO_2H, also an $NO_2 \cdot SO_3H$ (z. B. durch Titration) und durch Auffangen des NO in $KMnO_4$ auch dessen Menge bestimmt werden, so daß eine vollständige Analyse aller Gase von der Zusammensetzung NO bis zu NO_2 möglich ist.

9. **Nitroverbindungen.** Isomer mit den Salpetrigsäureestern RONO sind die Nitroverbindungen RNO_2, welche als organische Derivate der in der anorganischen Reihe unbekannten H-Verbindung HNO_2 aufgefaßt werden können, entweder durch Einwirkung von HNO_3 auf Wasserstoffverbindungen RH (aromatische Reihe) oder von $AgNO_2$ auf Halogenverbindungen RHlg (aliphatische Reihe) entstehen und sich im Gegensatz zu den Salpetrigsäureestern durch die Festigkeit auszeichnen, mit der der organische Rest R im Molekül gebunden ist. Die Nitrokörper sind im allgemeinen neutrale Verbindungen, die keine Neigung zur Salzbildung mit Säuren oder Basen aufweisen. Nur einige wenige zeigen ein auffallendes Verhalten (vgl. Hantzsch und Kissel[800])), welches sie als Anhydride von Säuren auffassen läßt; sie addieren nämlich Natriumhydroxyd resp. -alkoholat unter Bildung von Salzen, denen schwache, sich leicht wieder hydrolysierende Säuren zugrunde liegen.

$$\left[R \cdot N \begin{matrix} \nearrow O \\ - OMe \\ \searrow OH(R) \end{matrix} \text{ und } RN \begin{matrix} \nearrow O \\ - OH \\ \searrow OH(R) \end{matrix} \right]$$

Praktisch sind die Nitroverbindungen wichtig als Ausgangsmaterial für eine Reihe von Körpern, die aus ihnen durch Reduktion der NO_2-Gruppe hervorgehen können (Nitrosoverbindungen RNO, Hydroxylamine RNHOH, Amine RNH_2, Azoxyverbb. $R \cdot N - NR$ mit $\searrow O \swarrow$, Azoverbb. $RN = N \cdot R$, Hydrazine $RNH - NHR$); in theoretischer Beziehung sind sie interessant wegen der Atomverschiebung, die sie erleiden können, wenn an dem die NO_2-Gruppe tragenden C-Atom sich noch Wasserstoff befindet und welche in dem Übergang der neutralen Gruppe $>CHNO_2$ in die saure, salzbildende $>C=NO_2H$ besteht. Sie zeigen also das Verhalten von Pseudosäuren und sind nach dieser Richtung namentlich von Hantzsch und seinen Mitarbeitern[801]) untersucht worden. In festem Zustande ist nur die hydroxylfreie Gruppierung stabil, die hydroxylhaltige ist

nur in einigen wenigen Fällen isoliert worden (z. B. bei $C_6H_5CH_2NO_2$ und einigen seiner Substitutionsprodukte), lagert sich aber allmählich in die hydroxylfreie um. In wäßriger Lösung hängt die Verschiebung des Gleichgewichts

$$>CHNO_2 \longrightarrow >C=NO_2H \longrightarrow >C=NO_2' + H^{\cdot}$$

von links nach rechts von der Natur der mit C verbundenen Reste ab und steigt mit zunehmender Negativität dieser Reste. Es ist z. B. die aus Leitfähigkeitsmessungen zu berechnende Dissoziationskonstante bei aliphatischen Nitroverbindungen (CH_3NO_2, $C_2H_5NO_2$), deren Alkalisalze in wäßriger Lösung Hydrolyse zeigen, wahrscheinlich sehr gering, bei $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NO_2$ ist K (bei 25°) $= 6{,}3 \cdot 10^{-5}$, bei $CH_2(NO_2)_2$ $13{,}8 \cdot 10^{-5}$ bei 0° und $26{,}8 \cdot 10^{-5}$ bei 25° (die große Zunahme mit der Temperatur entspricht der sonst bei Pseudosäuren beobachteten) und $CH(NO_2)_3$ endlich (Nitroform) ist in wäßriger Lösung eine sehr starke Säure.

10. **Salpetersäure,** NO_3H. Geschichtliches. Die Salpetersäure ist nächst dem Ammoniak die wichtigste, am längsten bekannte und (in Form von Salzen) am meisten verbreitete Verbindung des Stickstoffs. Ihre Darstellung war wahrscheinlich schon den Ägyptern bekannt; bestimmt weiß man, daß sie im neunten Jahrhundert von Geber aus Salpeter durch Erhitzen mit Kupfervitriol und Alaun dargestellt worden ist, eine Darstellungsmethode, der sich später die Anwendung von Eisenvitriol, arseniger Säure und Schwefelsäure (Glauber) anschlossen. Aqua dissolutiva, aqua fortis, aqua acuta, spiritus nitri acidus, spiritus nitri fumans Glauberi waren früher die für sie gebräuchlichen Bezeichnungen, die allmählich durch acidum nitri verdrängt wurden. Im Jahre 1776 wies Lavoisier nach, daß sie Stickoxyd und Sauerstoff als Bestandteile enthält, und 1784—1786 zeigten Lavoisier und Priestley, wie bereits S. 38 geschildert, daß sie (in Anhydridform gedacht) nur aus N und O zusammengesetzt ist, ein Befund, aus dem sich auch die Zusammensetzung des Stickoxyds ergab.

Vorkommen. In freier Form scheint die HNO_3 in der Natur nicht vorzukommen, wohl aber gebunden an Ammoniak, K, Na, Ca, Mg, Al und Fe. Diese Salze sind weit verbreitet, kommen aber selten in größeren Mengen an einem Ort vor. Im Boden verdanken sie ihre Entstehung der weiter unten beschriebenen Verwesung verschiedener N-haltiger, organischer Substanzen, die unter dem Einfluß von Mikroorganismen vor sich geht und über das NH_3 und die NO_2H zu NO_3H führt: infolge der Löslichkeit der Nitrate, infolge des Umstandes, daß sie selber wieder verändert und zwar in elementaren N übergeführt werden können, sind nur an wenigen Stellen der Erdoberfläche Bedingungen vorhanden, die der Ansammlung größerer Mengen von Nitraten günstig sind; der bekannteste Ort ist die an Regen arme Westküste Südamerikas, wo sich im lockeren Erdboden mächtige Lager von Natronsalpeter (Chilesalpeter) vorfinden; salpeterhaltige Erde findet sich ferner in Kalifornien und in Mittelasien im Chanat von Chiva. Aus dem Boden gelangen die Nitrate in die Pflanzen, in denen sie auf organische stickstoffhaltige Substanzen verarbeitet werden, und in denen sie in wechselnder Menge vorhanden sind. Von hier aus gelangen sie wahrscheinlich in tierische Organismen, wo Salpetersäure zuweilen, allerdings immer in geringer Menge (z. B. im Urin, Speichel, Schweiß) nachgewiesen werden kann. Als Ammoniumnitrat kommt Salpetersäure neben Ammoniumnitrit in der Luft vor, wo sie ihre Bildung den elektrischen Entladungen verdankt und von wo sie in die atmosphärischen Niederschläge, in

Fluß- und Brunnenwasser gelangen kann. Diese Menge der Salpetersäure ist im allgemeinen recht gering und hängt von dem Wetter, der geographischen Breite, der Höhe über dem Meeresspiegel usw. ab. (Vgl. Einzelangaben nebst zahlreichen Literaturhinweisen in der Stickstoff-Monographie von Spiegel.)

Bildung. Als sauerstoffreicnste unter den Verbindungen des Stickstoffs kann sich die Salpetersäure durch genügende Sauerstoff- und eventuell Wasserzufuhr aus allen sauerstoffärmeren und wasserstoffreicheren Verbindungen des N bilden:

a) Das Verhalten des Ammoniaks bei der Oxydation mit Sauerstoff und verschiedenen Oxydationsmitteln ist bereits auf S. 67 geschildert worden, und es ist dort erwähnt worden, daß die Oxydation zuweilen besonders leicht zur salpetrigen, zuweilen zur Salpetersäure resp. deren Ammoniumsalzen führt. Die elektrolytische Oxydation des NH_3 zu Salpetersäure bei Gegenwart von Cu-Verbindungen läßt sich (auf dem Wege über salpetrige Säure) bei geringer Alkalität der Lösung durchführen.

b) Außer durch Sauerstoffzufuhr kann salpetrige Säure und können Nitrite durch Selbstzersetzung, wie auf S. 144 ausführlich geschildert worden ist, Salpetersäure liefern.

c) Stickstoff und seine Oxyde N_2O, NO und N_2O_3 geben mit Sauerstoff, auch mit überschüssigem, nur Untersalpetersäure als sauerstoffreichstes Produkt. Ist aber Wasser zugegen, so läßt sich durch den Sauerstoff eine vollständige Überführung in Salpetersäure erzielen. Die ersten Beobachtungen über eine derartige Bildung von HNO_3 wurden im Jahre 1786 von Cavendish gemacht, als er elektrische Funken durch ein über wäßrigem Kali befindliches Gemisch von O und N durchschlagen ließ. Man fand dann (Lavoisier, Saussure, Berzelius, Kolbe[802]), daß sich z. B. HNO_3 auch bildet bei der Verbrennung von H, N und O, und wie neuerdings Berthelot[803]) feststellte bei vielen anderen Verbrennungs- und auch langsamen Oxydationsprozessen.

Die theoretischen Grundlagen einer Überführung von N in NO und von NO in NO_2 sind bei den betreffenden Verbindungen bereits beschrieben worden. Die Frage, wie man das NO_2 am zweckmäßigsten weiter in HNO_3 überführt, ist im Augenblick von großer technischer Bedeutung, da die Verbrennung des N zu NO_2 und oxydative Hydratisierung dieses letzteren einen in neuerer Zeit zur technischen Darstellung der Salpetersäure betretenen Weg darstellt (vgl. Schlußkapitel), welcher möglicherweise dem bis jetzt üblichen, weiter unten beschriebenen Darstellungsverfahren (aus Salpetersäuresalzen) sich als ganz ebenbürtig zur Seite stellen wird. Es möge daher erwähnt werden, daß sich die Reaktion

$$2NO_2 + O + H_2O = 2HNO_3 \qquad (I)$$

zwar durchführen läßt, jedoch nicht bei diesem Verhältnis der Komponenten, sondern nur dann, wenn Wasser im Überschuß angewandt wird. Die bereits S. 137 erwähnte Hygroskopizität der HNO_3 hat zur Folge, daß ein der Gleichung entsprechendes Gemenge von NO_2, O und H_2O nicht in reine HNO_3, sondern in ein Gemenge von etwa 66prozentiger HNO_3 und unverändertem NO_2 und O übergeht. Es läßt sich also bis jetzt aus NO_2, O und H_2O keine HNO_3 von großer Konzentration darstellen. Die Möglichkeit, zu konzentrierteren Säuren zu gelangen, scheint aber durch eine in neuerer Zeit gemachte Beobachtung (Förster[804]), Warburg[805])) gegeben zu sein:

dann nämlich, wenn man im obigen Gemenge den Sauerstoff durch Ozon ersetzt; entsprechend der auf S. 141 geschilderten Beobachtung von Helbig wird Untersalpetersäure wahrscheinlich primär zu Stickstoffpentoxyd oxydiert und dieses hydratisiert sich mit so großer Begierde, daß man in der Tat zu konzentrierteren HNO_3-Lösungen gelangen kann.

d) Aus kohlenstoffhaltigen Verbindungen entsteht Salpetersäure vielfach durch Oxydation, sei es mit Hilfe von Luft, von Sauerstoff oder von Oxydationsmitteln. Wichtiger als diese Bildung ist die langsame Entstehung der Salpetersäure im Boden aus organischen Substanzen, eine Entstehung, die namentlich in lockeren, der Luft zugänglichen erdigen Massen, welche alkalische Basen oder ihre Carbonate enthalten, leicht stattfindet. Während früher angenommen wurde, daß es sich hier um direkte Oxydation des organischen N durch den Luftsauerstoff, eventuell auch um eine Oxydation des durch Verwesung gebildeten NH_3 handelt, um eine Oxydation, die durch Gegenwart von Basen wegen ihres Vereinigungsbestrebens mit der Salpetersäure befördert wird, fanden Müntz und Schlösing[806]), daß diese Erscheinung eine durch Gegenwart organisierter Fermente bedingte ist, daß eine gewisse Alkalität notwendig ist, um die gegen die neugebildete Säure empfindlichen Fermente lebensfähig zu erhalten und den Bemühungen von Frankland und seiner Frau[807]), Winogradsky[808]) und Warrington[809]) gelang es, die Reinkulturen von solchen Organismen zu erhalten, die imstande sind, NH_3 in NO_2H und auch von solchen, die imstande sind, HNO_2 in HNO_3 überzuführen. Man nennt sie im allgemeinen nitrifizierende Bakterien, im Gegensatz zu andern, welche den Nitratstickstoff in elementaren Stickstoff überführen können und daher denitrifizierende Bakterien heißen.

Darstellung. Die Darstellung der Salpetersäure, welche (in Form von Salzen) als Düngemittel, ferner für die Schwefelsäuredarstellung, für die Synthese von Sprengstoffen, von verschiedenen anderen organischen stickstoffhaltigen Verbindungen von großer Wichtigkeit ist, geschieht bis heute im allgemeinen nach der bereits von Glauber angewandten Methode: man zersetzt Natron- oder Kalisalpeter mit H_2SO_4 und destilliert die HNO_3 ab.

Die Reaktion findet in zwei Phasen statt:

$$1.\ NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3;$$

$$2.\ NaNO_3 + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HNO_3.$$

Reaktion 1 erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur, auch bei einem Überschuß von $NaNO_3$, Reaktion 2 dagegen erst bei einer höheren Temperatur, bei welcher HNO_3 bereits eine Zersetzung (in NO_2, O und H_2O) erleidet. (Bei Anwendung von Kaliumnitrat verläuft sie in denselben zwei Phasen, nur ist die der Umsetzung 2 entsprechende Temperatur noch höher.) Zur Darstellung einer von NO_2 freien HNO_3 werden daher die Komponenten in einem der Gleichung 1 entsprechenden molekularen Verhältnis angewandt; ganz reine absolute HNO_3 läßt sich aber auch auf diesem Wege nicht erzielen, denn erstens entzieht die HNO_3 dem Bisulfat etwas Wasser, so daß wasserhaltige Salpetersäure resultiert, und zweitens erleidet die Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur bereits beim Destillieren teilweise eine Zersetzung in die oben erwähnten Produkte. Einen sehr erheblichen Fortschritt in der Fabrikation der Salpetersäure bedeutet also das vor mehreren Jahren von Valentiner[810]) und Schwarz[811]) eingeführte Verfahren der Destillation im Vakuum (vgl. darüber z. B. auch bei Volney[812])), nach welchem eine nahezu reine Säure gewonnen werden kann. Um aus unreiner (verdünnter

und NO_2-haltiger) HNO_3 ein reines Produkt zu erhalten, pflegt man das Wasser durch Behandeln mit konzentrierter H_2SO_4, eventuell auch mit Chlorcalcium zu entfernen und zur Befreiung von NO_2 einen CO_2-Strom durchzuschicken resp. im CO_2-Strom zu destillieren.

Die Darstellung absolut reiner HNO_3, die vollkommen frei von Wasser und von Oxyden des Stickstoffs ist, gelingt nur bei tiefern Temperaturen. Durch fraktioniertes Ausfrieren einer 98 prozentigen Säure kann man, wie Küster und Münch[813]) gezeigt haben, schneeweiße, bei —41,3° schmelzende Kristalle, welche die ganz reine HNO_3 darstellen, erhalten. Die Homogenität der Substanz ist indessen an den festen Zustand gebunden: schon beim Schmelzen färbt sie sich gelblich unter partieller Anhydrisierung zu H_2O und N_2O_5, welches wohl z. T. weiter in NO_2 und O_2 zerfällt, und wenn man eine solche gelblich gefärbte Säure bei Zimmertemperatur an der Luft stehen läßt, so sinkt der Gehalt an HNO_3 (infolge der Verdunstung des O_2 und der N-Oxyde) auf etwas über 98½ (genau 98,62 Proz.), wobei zugleich auch eine Entfärbung eintritt. Es liegen also die Verhältnisse bei der absoluten Salpetersäure ganz ähnlich wie bei der 100prozentigen Schwefelsäure (vergl. z. B. über letztere die Arbeit von Domke und Bein[814])).

Da nun 100prozentige flüssige Salpetersäure nicht existiert, so sollen im folgenden die Eigenschaften der nur annähernd 100prozentigen sogenannten absoluten Säure nicht für sich allein betrachtet werden, sondern im Anschluß an die Eigenschaften solcher Säuren, welche einer größeren Verdünnung entsprechen.

Physikalische Eigenschaften von Salpetersäure-Wassergemischen. Die wäßrigen Salpetersäuren verschiedener Konzentration zeigen auch die bei vielen anderen Lösungen anzutreffende Eigentümlichkeit, daß verschiedene ihrer Eigenschaften keine Kontinuität aufweisen; schon frühzeitig hat man daher Mischungen, die den Unstetigkeitspunkten in den Eigenschaftskurven entsprechen, als chemische Verbindungen (Hydrate) angesprochen und diese Auffassung hat sich bei der Salpetersäure bis in die neueste Zeit fortgepflanzt. Unstetigkeiten bei der Wärmeentwicklung, die beim Vermischen von Salpetersäure und Wasser in verschiedenen Verhältnissen eintritt, in der Dichte, Lichtbrechung, Lichtabsorption, Leitfähigkeit, Zähflüssigkeit, spez. magnetischen Rotation, das Verhalten wäßriger Salpetersäuren beim Destillieren und Erstarren hatten verschiedene Forscher (Mitscherlich, Bineau, Bourgeoin, Wislicenus[815]), Berthelot[816]), Veley und Manley[817]), Erdmann[818]), Hartley[819]) zu der Annahme geführt, daß in wäßrigen Lösungen der HNO_3 bei verschiedenen Konzentrationen Hydrate anzunehmen seien, deren Zusammensetzung je nach den beobachteten Unstetigkeitspunkten sich sehr verschieden ergab: mit dem wasserarmen Hydrat $(NO_3H)_2 \cdot H_2O$ beginnend über eine Reihe von wasserreicheren bis zum Hydrat $NO_3H \cdot 14H_2O$ hinauf. In neuerer Zeit ist die Frage nach den Verbindungen, welche HNO_3 mit Wasser einzugehen vermag, von Küster und Kremann[820]) eingehend untersucht worden, und im Gegensatz zu den bis dahin vielfach verbreiteten Ansichten hat diese Untersuchung zu dem einfachen Resultat geführt, daß HNO_3 im festen Zustande mit Wasser bloß zu zwei bereits von Pickering[821]) isolierten Hydraten: $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ zusammentreten kann, die jedenfalls zu einem bestimmten Betrage auch in wäßrigen Lösungen existieren; die Annahme anderer Hydrate hingegen entbehrt zurzeit einer experimentellen Begründung.

Das Erstarren von wäßriger Salpetersäure. Die Existenz dieser

zwei Salpetersäurehydrate in festem Zustande ergibt sich bei der Betrachtung der Erstarrungstemperaturen verschieden konzentrierter Salpetersäuren, welche zuerst von Pickering, neuerdings mit ganz ähnlichen Resultaten von Küster und Kremann bestimmt worden sind.

Gehalt an HNO_3 in Gew.-%	in Mol-%	Erstarrungstemperatur	Temperatur während des Erstarrens
0,0	0,0	± 0,00° C	konstant
14,0	4,5	—10,3	sinkt
27,0	9,5	—27,1	sinkt
32,8	12,2	—43,0	konstant
39,6	15,8	—30,6	sinkt
46,3	19,8	—22,9	sinkt
53,8	25,0	—18,5	konstant
63,6	33,3	—26,6	sinkt
68,0	37,7	—35,4	sinkt
70,5	40,6	—42,0	konstant
73,7	44,4	—39,4	sinkt
77	48,9	—37,9	konstant
78	50,3	—38,2	konstant
84,7	61,3	—44,4	sinkt
88	67,1	—55,3	sinkt
90,5	73,2	—64,5	sinkt
93,3	80,0	—55,3	sinkt
100	100	—41,2	konstant

Fig. 4.

Aus diesen Zahlen und der ihnen entsprechenden Kurve ersieht man, daß die festen Salpetersäurehydrate, die den Maximis der Kurve entsprechen, in der Tat die Zusammensetzung $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ besitzen. daß ersteres unverändert bei —18,5°, letzteres bei —38° schmilzt; die drei Minima der Kurve zeigen die drei Kryohydrate an, die 1. aus Eis und dem Hydrat $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (Schmelzp. —43°), 2. aus den beiden Hydraten (Schmelzp. —42°) und 3. aus dem Hydrat $HNO_3 \cdot H_2O$ und HNO_3 (Schmelzp. —66°) bestehen.

Gefrierpunkte der verdünnten HNO_3-Lösungen (also der Anfang des links liegenden ersten Zweiges der Erstarrungskurve) sind namentlich von Loomis[822]), Jones[823]) und Jones und Getman[824]) untersucht worden, Jones fand die folgenden Temperaturerniedrigungen (auf die daneben angeführten aus den Messungen sich ergebenden Dissoziationswerte wird erst weiter unten Rücksicht genommen werden):

Anzahl Mole HNO_3 in 1 Liter Lösung	Δt	Molekulare Erniedrigung	i	Dissoziation
0,001054	0,0040°	3,7951°	2,008	100,8 Proz.
0,003158	0,0119°	3,7682°	1,994	99,4 „
0,007378	0,0276°	3,7409°	1,979	97,9 „
0,01153	0,0430°	3,7294°	1,973	97,3 „
0,05103	0,1892°	3,7076°	1,958	95,8 „
0,1059	0,3735°	3,5269°	1,866	86,6 „

Ferner fanden Jones und Getman:

Anzahl Mole HNO_3 in 1 Liter Lösung	Δt	Molekulare Erniedrigung
0,25	0,875°	3,501°
0,5	1,810°	3,621°
1,0	3,796°	3,796°
1,5	5,938°	3,959°
2,0	8,347°	4,174°
2,5	11,046°	4,418°
3,0	13,909°	4,603°

Daß die zwei erwähnten Hydrate der Salpetersäure, obwohl z. T. dissoziiert, auch in Lösungen existieren, folgt vor allem aus Untersuchungen über ihre Dichte oder genauer über die Änderung derselben mit der Temperatur.

Die Dichte der wäßrigen Salpetersäure ist sehr oft von verschiedenen Forschern bestimmt worden. Die älteren ausführlicheren Angaben stammen von Ure[825]) und Kolb[826]), die neueren von Lunge und Rey[827]) und Veley und Manley (l. c.), welch letztere Forscher aus den Diskontinuitäten der Werte eine Reihe von Hydraten abzuleiten versuchten. Lunge und Rey ermittelten z. B. folgende Werte d (auf den luftleeren Raum bezogen):

% HNO_3	d_4^{15}	Änderung für 1°	% HNO_3	d_4^{15}	Änderung für 1°
1,06	1,0051	0,00014	60,37	1,3754	0,000127
5,35	1,0290	0,00023	64,27	1,3951	0,000134
9,85	1,0554	0,00032	68,15	1,4127	0,000138
13,94	1,0798	0,00041	72,86	1,4327	0,000141
18,16	1,1065	0,00047	74,79	1,4404	0,000145
23,71	1,1425	0,00058	79,76	1,4593	0,000146
26,52	1,1609	0,00064	83,55	1,4722	0,000145
31,68	1,1953	0,00073	87,93	1,4857	0,000150
34,81	1,2169	0,00079	91,56	1,4949	0,000155
39,37	1,2470	0,00085	95,90	1,5037	0,000165
43,47	1,2737	0,00092	97,76	1,5086	0,000165
48,38	1,3057	0,00103	98,86	1,5137	0,000170
52,35	1,3299	0,00110	99,70	1,5204	0,000172
56,60	1,3545	0,00116			

woraus man durch Interpolation die folgenden runden Dichtewerte findet:

d_4^{15}	% HNO_3	d_4^{15}	% HNO_3
1,00	0,10	1,30	47,49
1,05	8,99	1,35	55,79
1,10	17,11	1,40	65,30
1,15	24,84	1,45	77,28
1,20	32,36	1,50	94,09
1,25	39,82	1,52	99,67

Normale (63,13 g HNO_3 im Liter enthaltende) Lösung von HNO_3 besitzt nach Kohlrausch[828]) bei 18,6° das spez. Gew. 1,0318, bei 18° nach Loomis (l. c.) 1,0324, während folgende Ausdehnung verschieden normaler Lösungen von Forch[829]) (die drei ersten Zahlenreihen) und von Ostwald[830]) (die letzte Zahlenreihe) beobachtet worden ist.

Normalität	$\Delta v = (v_t - v_0)10^5/v_0$						
	5°	10°	15°	20°	30°	40°	60°
0,50	39	108	203	323	628	1011	
0,999	84	190	317	466	817	1239	
1,998	153	321	503	699	1131	1612	
1				458		1220	2227

Für größere Konzentrationen wurde die Ausdehnung der Salpetersäurelösungen von Küster und Kremann in der bereits erwähnten, für die Beurteilung des physikalischen Verhaltens der Salpetersäure grundlegenden Arbeit bestimmt:

Gew.-% HNO_3	Volumänderung in Tausendsteln des Volums bei 0° bei Temperaturveränderungen		
	—15° bis 0°	0° bis 15°	15° bis 30°
25,0	6,8	7,5	8,3
35,0	8,4	8,6	9,2
45,0	10,6	11,1	11,6
50,0	11,9	12,4	13,1
54,0	11,9	12,3	12,7
60,0	13,2	13,4	13,5
63,6	14,0	14,0	14,2
70,0	14,6	14,4	15,3
75,0	14,0	15,0	15,6
77,0	—	14,9	—
77,77	13,2	14,9	15,3
80,0	14,2	15,0	15,7
89,4	14,9	15,4	16,1

Während die Volumänderung mit der Konzentration im allgemeinen kontinuierlich variiert, zeigten sich in allen drei Temperaturintervallen zwei Abweichungen von dieser stetigen Änderung. Bei 54,0 Proz., einer Konzentration, welche der Zusammensetzung 1 Mol HNO_3 : 3 Mol H_2O und bei 77,77 Proz., welche der Zusammensetzung 1 Mol HNO_3 : 1 Mol H_2O entspricht. Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Abweichungen grade an diesen Konzentrationspunkten mit der Existenz der beiden Hydrate $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ in Lösung zusammenhängen.

Ebenso weisen auf deren Existenz die Untersuchungen über die Leitfähigkeit wäßriger Salpetersäure hin. Dieselbe ist in früherer Zeit von Kohlrausch (und Grotrian[831])), später u. a. von Ostwald[832]), Bouty[833]), Arrhenius[834]), Loomis[835]), Veley und Manley[836]) und Küster und Kremann (l. c.) gemessen worden. Es bedeutet in den folgenden zwei Tabellen, von denen die erste von Kohlrausch, die zweite von Veley stammt, p der Prozentgehalt an HNO_3, n die Anzahl Mole HNO_3 im Liter, $\varkappa_{18} \cdot 10^4$ und $\varkappa_0 10^4$ den zehntausendfachen Wert der bei 0° und 18° gemessenen spez. Leitfähigkeit, Λ die äquiv. Leitfähigkeit, c und c_1 die Koeffizienten in der Temperaturformel $\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + ct + c' t^2)$, die nach Kohlrausch von 0° bis 40°, nach Veley von 0°—30° gelten.

Tabelle I.

p	n	$10^4 \cdot \varkappa_0$	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ_{18}	c_1	c_2
6,2	1,017	2259	3123	307,1	230	−42
12,4	2,108	3980	5418	257,0	206	−29
24,8	4,593	5760	7676	169,3	186	−7
31,0	5,873	5828	7819	133,1	192	−12
37,2	7,300	5554	7545	103,4	200	−5
49,6	10,376	4562	6341	61,1	214	+15
62,0	13,640	3510	4964	36,4	234	−32

Tabelle II.

p	n	$10^4 \cdot \varkappa_0$	$10^4 \cdot \varkappa_{18}$	Λ_{18}	c_1	c_2
1,30		523	703		180	+62
5,99		2098	2914		226	−55
20,11		5236	7055		202,5	−52
25,96		5726	7630		182	+14
30,42		5809	7773		191	−15
45,01		5078	6929		200	+12
69,53		3099	4115		205	−127
84,08		981	1264		191	−170
89,92		524	416		101	+235
91,97		266	331		165	−168
96,12		136	153		100	−156
98,50		183	176		1	−114
99,27		377	398		74	−229
99,97		389	415		49	−71

Es ist ferner nach Kohlrausch Λ_{18} für Lösungen molarer Zusammensetzung:

v	Λ_{18}	v	Λ_{18}
0,1	65,4	20	357
0,2	156	50	364
0,5	258	100	368
1	310	200	371
2	324	500	374
5	340	1000	(375)
10	350		

$$\left(\frac{1}{\varkappa_{18}} \frac{\varkappa_{26}-\varkappa_{18}}{8} = 0{,}0162\right)$$

nach Jones und Getman (l. c.) $\Lambda_{0°}$:

v	$\Lambda_{0°}$
1,000	194,95
0,667	184,89
0,500	169,23
0,400	155,43
0,333	140,97

nach Loomis ist Λ_{18} für normale Lösung = 297,2 und nach Déguisne[837]) in der Formel

$$\varkappa_t = \varkappa_{18}\,[1 + c\,(t-18) + c'\,(t-18)^2],$$

zwischen 2° und 34° die Werte $10^4 c$ und $10^6 c'$ in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung:

v	10^4 c	10^6 c'
20000	169,2	−6,2
10000	164,7	−14,7
1000	163,0	−14,4
100	161,7	−19,4

Ferner ist nach Arrhenius (l. c.) der Temperaturkoeffizient für 18° bis 52° $(\varkappa_{52}-\varkappa_{18})/34\varkappa_{18}$:

v	∞	1000	100	10	2
Temp.-Koeff.	0,0157	0,0154	0,0152	0,0147	0,0143

Bei sehr tiefer Temperatur (—16°) ist endlich die Leitfähigkeit von Küster und Kremann gemessen worden:

Gew.-%	Mol-%	$\varkappa \cdot 10^4$	Λ
20	6,7	3910	110,0
25	8,7	4160	91,2
30	10,9	4340	77,0
40	16,0	3910	49,3
50	22,2	3330	31,9
54	25,1	2990	26,0
56	26,7	2870	23,9
60	30,0	2650	20,3
75	46,1	1630	9,52
77	48,9	1430	8,07
79	51,8	1160	6,34
89,4	70,6	317	1,50

Zwischen 6 und 31 Proz. gilt die Interpolationsformel von Gibson[837a])

$$\varkappa_{18} = 356\,\Gamma - 40{,}4\,\Gamma^2,$$

worin Γ die Mol HNO_3 auf 1000 g H_2O bedeuten.

Auf die bei geringen Konzentrationen erhaltenen Leitfähigkeitswerte und die sich hieraus ergebenden Dissoziationswerte der HNO_3 wird noch weiter unten hingewiesen. Was die Änderung der spezifischen Leitfähigkeit im gesamten Konzentrationsgebiet betrifft, so zeigt sie zunächst dasselbe Bild, wie man es auch bei vielen anderen Elektrolyten (z. B. NH_3, H_2SO_4, organischen Säuren) antrifft: sie nimmt mit steigender Konzentration erst bis zu einem maximalen Wert zu und fällt dann wieder (allerdings nicht bis auf 0, sondern, wie Bouty [l. c.] fand, dem Werte $152{,}5 \cdot 10^{-4}$ für ganz konzentrierte HNO_3 zustrebend), und man wird hier ähnlich wie bei NH_3 einen der Faktoren, die die Verminderung der Leitfähigkeit bedingen, in der Zunahme der Zähigkeit (vgl. darüber weiter unten), also in der Abnahme der Wanderungsgeschwindigkeit der NO_3'- und $H^{\cdot}$-Ionen erblicken.

Was aber ferner charakteristisch ist, das sind die Abweichungen, die die Leitfähigkeitskurve in ihrem normalen Verlauf an drei Stellen zeigt. Bei 25 und 50 Mol-Proz. NO_3H zeigen sich geringere Leitfähigkeitswerte, als nach dem Verlauf der angrenzenden Teile der Leitfähigkeitskurve erwartet werden könnte, und man kann diese Erscheinung vielleicht mit einer Bildung der einheitlichen chemischen Verbindungen $HNO_3 \cdot 3H_2O$ und $HNO_3 \cdot H_2O$ in Zusammenhang bringen; diese Bildung kann allerdings keine sehr weitgehende oder gar vollständige sein, da die Leitfähigkeit dann wahrscheinlich nur ganz geringe Beträge, wie sie den meisten reinen chemischen Verbindungen zukommen, aufweisen würde. Die dritte Unregelmäßigkeit zeigt sich bei hohen Konzentrationen (96—100 Proz. HNO_3), wo sowohl die Leitfähigkeit zunimmt, als auch der Temperaturkoeffizient sein Vorzeichen ändert; diese Diskontinuität findet nach Veley und Manley ihr Analogon in der Dichteänderung bei dieser Konzentration, sie drückt sich auch in dem (allzu horizontalen) Verlauf der Eiskurve aus und legt die Vermutung nahe, daß man es hier vielleicht mit dem Beginn einer Anhydrisierung der Salpetersäure zu tun habe, die ja oberhalb von 98,5 Proz. bereits direkt nachgewiesen worden ist.

Wie Bouty fand, steigt die Leitfähigkeit ganz konzentrierter HNO_3, wenn man in ihr Nitrate auflöst, und zwar proportional der aufgelösten Menge. Ob hierbei Salpetersäure oder nur das in geringer Menge vorhandene Wasser elektrolytisch dissoziierend wirken, bleibt noch festzustellen.

Es möge endlich bemerkt werden, daß für $^1/_2$-normale Lösung von HNO_3 von Arrhenius (l. c.) die maximale Leitfähigkeit für eine Temperatur von 668°, also niedriger als bei andern starken Säuren, berechnet worden ist.

Die Reibung der Salpetersäure ist wiederholt z. B. von Graham[838]), Reyher[839]), Pagliani und Oddone[840]), Küster und Kremann (l. c.) gemessen worden. Bei 25° fand Reyher die folgenden Reibungskoeffizienten η' bezogen auf $\eta = 1$ für Wasser bei 25°:

Normalität	$^1/_8$	$^1/_4$	$^1/_2$	1
η'	1,0027	1,0052	1,0115	1,0266.

Bei 0° und 10° fanden Pagliani und Oddone für η (in abs. Einheiten) für verschieden konzentrierte HNO_3 folgende Werte:

% HNO_3	100	71,24	61,61	64,3	61,65	53,87	0,0
η_{10}	0,01770	0,02465	0,02584	0,02676	0,02604	0,02324	0,01309
η_0	0,02275	0,03288	0,03475	0,03560	0,03459	0,02945	0,01775

und endlich bestimmten Küster und Kremann bei −15° und +15° die folgenden Werte, für die Reibung bezogen auf den Reibungskoeffizienten des Wassers bei 0° = 1.

% HNO_3	98,5	82,0	70	65	50	30	10	0
η (+15°)	0,548	1,036	1,277	1,300	1,144	0,822	0,655	0,667
η (−15°)	0,833	2,240	3,268	3,304	2,369	1,635	—	—

Es zeigt sich also, daß im Temperaturgebiet von −15° bis +15° eine Säure von 65 Proz. Gehalt, welche 34,7 Mol-Proz. HNO_3 enthält, d. h. annähernd der Zusammensetzung $HNO_3 \cdot 2H_2O$ entspricht, die größte Zähigkeit aufweist.

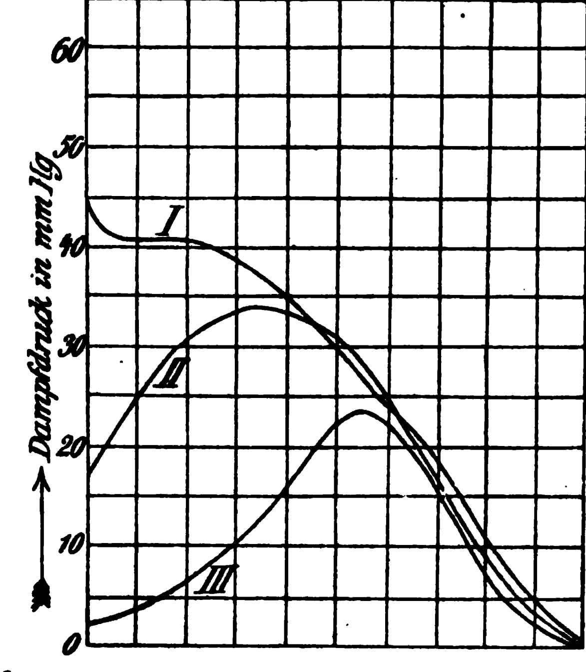
Dem Maximum der inneren Reibung der wäßrigen Salpetersäure entspricht annähernd ein singulärer Punkt, auch in ihrem Verhalten nach einer anderen Richtung, nämlich beim Sieden: wie zuerst Dalton[841]) fand und wie später von verschiedenen Forschern (Mitscherlich, Millon, Smith, Bineau, Wackenroder) bestätigt worden ist, erhält man, wenn man wäßrige Salpetersäure destilliert, einerlei ob man von verdünnter oder von konzentrierter Säure ausgeht, einen Rückstand, der bei etwas über 120° konstant siedet, das spezifische Gewicht von etwas über 1,4 und die Zusammensetzung 66 bis 70 Prozent HNO_3 besitzt. Trotz der nicht völligen Konstanz dieser Zahlen wurde die so resultierende Säure lange Zeit als ein chemisches Individuum und zwar als das Hydrat $2NO_3H \cdot 3H_2O$ aufgefaßt, für welches sich ein Gehalt von 70 % HNO_3 berechnet, und erst durch die bekannte Untersuchung von Roscoe[842]), welche in das Verhalten binärer flüssiger Gemische bei der Destillation Klarheit brachte, wurde diese Vorstellung zerstört; danach handelt es sich bei der wäßrigen Salpetersäure um nichts weiter als um die Tatsache, daß unter den verschiedenen Wasser-Salpetersäure-Gemischen bei einer jeden Temperatur eins einem Minimum der Tension entspricht, so daß man, ausgehend von einem bestimmten Gemisch, beim Destillieren schließlich zu einem konstant siedenden, anders zusammengesetzten Gemisch gelangen muß. Je nach

dem Druck, bei welchem destilliert wird, stellt sich die Zusammensetzung des konstant siedenden Gemisches anders ein: so fand Roscoe z. B., daß, während die unter 735 mm konstant und zwar bei 120,5° siedende Säure 68,0 Proz. HNO_3 enthält, die unter 1220 mm konstant siedende einen Gehalt von 68,6 Proz. HNO_3 aufweist; auch beim Durchleiten eines indifferenten Gases durch HNO_3 erhält man je nach der Temperatur natürlich einen verschieden zusammengesetzten Rückstand (vgl. auch eine eingehende Schilderung dieser Verhältnisse in Roozebooms Heterogene Gleichgewichte (Braunschweig 1904), Bd. II, S. 74 und 94).

Direkte Tensionsbestimmungen in Wasser-Salpetersäure-Gemischen sind neuerdings von Ssaposhnikoff[843]) ausgeführt worden und haben z. B. zu folgenden Resultaten geführt:

d^{13}_4	% HNO_3	% H_2O	p in mm Hg bei 15°	N-Gehalt des Dampfes
1,510	98,00	2,00	46,2	23,75 %
1,497	92,93	7,07	42,6	23,5 "
1,487	88,65	11,35	29,7	23,05 "
1,462	82,10	17,90	16,64	22,65 "
1,453	78,10	21,90	9,40	22,52 "
1,400	65,30	34,70	1,90	19,32 "

Aus dem N-Gehalt der Dämpfe ersieht man, daß mit HNO_3-Dämpfen, deren N-Gehalt 22,22 Proz. N ist, bei konzentrierteren Säuren auch N-Oxyde, bei verdünnteren auch Wasserdämpfe mit fortgerissen werden.



(Bei Kurve I handelt es sich um HNO_3 vom spez. Gew. 1,52, bei Kurve II vom spez. Gew. 1,48, bei Kurve III vom spez. Gew. 1,40.)
Fig. 5.

Interessante Resultate erhielt Ssaposhnikoff[844]) bei der Bestimmung von Dampfdrucken in Gemischen von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser (vgl. daselbst auch Angaben über die Leitfähigkeit und die Dichte der betreffenden Gemische): es zeigte sich, daß zwischen den beiden ersten Stoffen, abgesehen von einer geringen dehydratisierenden Wirkung der H_2SO_4, die sie bei großen Konzentrationen ausübt, keine chemische Einwirkung stattfindet, so daß sich HNO_3 in der H_2SO_4 ungefähr nach dem Gesetz

von Henry (konstantes Verhältnis von Dampfdruck und Konzentration) auflöst. Setzt man H_2SO_4 zu einem HNO_3-H_2O-Gemisch, so wird durch die ersten Zusätze der Dampfdruck der HNO_3 stark erhöht (offenbar dadurch, daß die H_2SO_4 das H_2O bindet), erreicht bei weiterem Zusatz ein Maximum und fällt dann allmählich mit einiger Abweichung vom Henryschen Gesetz.

Absolute (oder vielmehr beinahe absolute) Salpetersäure, die übrigens an der Luft infolge der Wasseranziehung ihres Dampfes stark raucht, beginnt bei 86° (unter Atmosphärendruck) zu sieden, wobei neben wenig Wasser infolge eines partiellen Zerfalls die Zersetzungsprodukte des N_2O_5 übergehen. Im Vakuum (24 mm) liegt der Siedepunkt nach Erdmann[818]) bei 21,5° C.

Lichtbrechung. Der Brechungsindex zweier nahezu wasserfreier Salpetersäuren (d_4^{20} = 1,50999 und 1,50875) wurde von Brühl[845]) zu 1,39584 und 1,3687 (D-Linie) bestimmt. Für die molekulare Dispersion ($\gamma-\alpha$) fand er 0,338 und 0,340. Über die Lichtbrechung von verdünnten Salpetersäuren vergleiche die Untersuchungen von Le Blanc[846]), Le Blanc und Rohland[847]) und Veley und Manley (l. c.). Bezüglich der Lichtabsorption vergleiche die Untersuchungen von Hartley (l. c.).

Bildungs- und Verdünnungswärme. Die Bildungswärme der HNO_3 wurde von Berthelot[848]) und von Thomsen[849]), und zwar durch Oxydation der salpetrigen Säure in wäßriger Lösung bestimmt. Es beträgt die Wärmetönung $H + N + O_3 + aq = HNO_3aq$ 49090 (Th) und 48800 cal (B), woraus sich unter Benutzung der Lösungswärme von 7490 cal (Thomsen) resp. 7180 cal (Berthelot) die Wärmetönung $H + N + O_3 = HNO_3 + 41600$ cal berechnet. Die molekulare Verdampfungswärme fand Berthelot[850]) zu 7250, die Schmelzwärme zu 600 cal.

Die Verdünnungswärme der HNO_3 ist von Heß, Thomsen[851]) und Berthelot[852]) gemessen worden, von denen letzterer aus seinen Beobachtungen Schlüsse auf die Existenz der Hydrate der Salpetersäure in wäßriger Lösung gezogen hat. Thomsen zeigte indessen, daß diese Annahme unzutreffend ist. So fand er z. B. für die Verdünnung von HNO_3 mit n H_2O

n =	0,5	1	1,5	2,5	3	5	10	20	100	320
	2005	3285	4160	5276	5710	6655	7318	7436	7439	7493 cal.

Auffallend ist allerdings, daß bei der Reaktion $HNO_3 \cdot H_2O + nH_2O = HNO_3 \cdot 2nH_2O$ die Wärmetönung zweimal ihr Vorzeichen wechselt.

n	5	10	20	40	80
cal	+663	+140	—22	—15	+29

Die spezifische Wärme beträgt nach Marignac[853]) für 58,3prozentige Säure 0,6651, für 12,3prozentige 0,8752, für 3,4prozentige 0,9618 (alle drei Angaben zwischen 21° und 52°), für 3,4prozentige ist sie nach Thomsen[854]) bei 18° 0,963, für ca. 15prozentige 0,849, für 26prozentige 0,768.

Chemisches Verhalten. Stärke der Salpetersäure und des Nitrations. Die Salpetersäure gehört zu den stärksten bekannten Säuren und ist in wäßriger Lösung weitgehend in die Ionen NO_3' und H· dissoziiert. Zu diesem Resultat haben eindeutig z. B. die Untersuchung der Verseifung von Methylacetat durch Salpetersäure, der Inversion von Rohrzucker, die Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen geführt. Die aus den Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Salpetersäurelösungen sich ergebenden Dissoziationswerte sind bereits auf S. 160 mitgeteilt worden; ihnen kommen die mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen berechneten sehr nahe (vgl. z. B.

Jones[855])). Im Einklang hiermit ist die Neutralisationswärme der Salpetersäure etwa so groß wie die der Salzsäure (mit. NaOH 13680, mit KOH 13770 cal nach Thomsen[856])). Die Dissoziationswärme der Salpetersäure in wäßriger Lösung wurde von Petersen[856]) (aus der Verdünnungswärme) und von Arrhenius (l. c.) (aus der Änderung des durch Leitvermögen gemessenen Dissoziationsgrades mit der Temperatur) bestimmt; der erstere fand bei v = 1,5 bis 6 einen Wert von rund 2800 cal, der letztere bei v = 10 einen Wert von rund 1362 cal.

Salpetersäure löst sich auch in Äther und kann daher der wäßrigen Lösung z. T. durch Äther entzogen werden. Nach Bogdan[858]) ergibt sich für verschiedene Konzentrationen folgendes Teilungsverhältnis (bei 25°), wobei die Zahlen etwas von den, wie es scheint, weniger genauen vor 10 Jahren von Tanret[859]) ermittelten abweichen.

Gesamtkonzentration der HNO_3 (Mole im Liter).

Wäßrige Phase	0,02462	0,02760	0,04749	0,09005	0,1392	0,2644	0,4811	0,5785	0,9145
Äther. Phase	0,000249	0,000290	0,000641	0,00181	0,09278	0,00894	0,0278	0,0378	0,0855

Nach Hantzsch und Sebaldt[860]) ist bei der Verdünnung v_{226} die Verteilung bei $25^0 = 11{,}9$, bei $0^0 = 8{,}8$. Dabei zeigt sich (Bogdan), daß (den Leitfähigkeiten zufolge) das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz für die mit Äther gesättigten wäßrigen Lösungen gilt, und daß der Dissoziationsgrad der HNO_3 mit dem in rein wäßriger Lösung herrschenden nahezu identisch ist. An sich sind die Leitfähigkeiten allerdings auf das 0,83fache verringert (Λ_0 ist z. B. bei $25^0 = 344$, während es in Wasser $= 410$ ist).

Die Dissoziationskonstante in der äthergesättigten wäßrigen Lösung ist nach Bogdan zwischen ca. $^1/_{10}$ bis $^1/_{40}$-n = 1,39. In ätherischer mit Wasser gesättigter Lösung ist die Dissoziationskonstante 1,66 in den korrespondierenden Lösungen (0,00025 bis 0,0018 n). Der Verteilungskoeffizient der undissoziierten HNO_3 ist (25°) Wasser : Äther = 3,9. Aus den konzentrierteren Lösungen ergaben sich aber andere Werte.

Das Nitration gehört zu den am meisten elektroaffinen Anionen (vgl. Abegg-Bodländer[305]), womit die Tatsache übereinstimmt, daß alle Nitrate leicht löslich sind und kaum Neigung zur Komplexbildung zeigen. Die Wanderungsgeschwindigkeit von NO_3' ist $l = 61{,}8$ (18°), ihr Temperaturkoeffizient $\alpha = dl/l \cdot dt_{18}° = 0{,}0205$.[861])

Oxydationswirkungen. Die am meisten charakteristische Eigenschaft der Salpetersäure ist ihre Fähigkeit, oxydierend wirken zu können, wobei sie selbst in salpetrige Säure, NO_2, NO, N_2O, $(NOH)_2$, NH_2OH, N_2 und NH_3 übergehen kann. Die von ihr hervorgerufene oxydative Wirkung und die Natur der aus ihr selbst hervorgehenden Produkte hängen in hohem Grade von der Konzentration und der Temperatur ab. Man kann nach Ostwald[862]) die oxydative Wirkung der HNO_3 bequem übersehen, wenn man die Annahme macht, daß die — eventuell auch in Hydratform gedachte — Salpetersäure auch so dissoziieren kann, daß sie OH'-Ionen bildet, eine Annahme, die formal wenigstens zulässig ist. Die elektrochemisch durch Abgabe positiver Ladungen charakterisierte Oxydationswirkung kann dann z. B. durch die Formeln

$$NO_3H \longrightarrow NO_2^{\cdot} + OH' \longrightarrow NO_2 + OH' + \oplus$$

$$NO(OH)_3 \longrightarrow NO_2H^{\cdot\cdot} + 2OH' \longrightarrow NO_2H + 2OH' + 2\oplus$$

$$NO(OH)_3 \longrightarrow NO^{\cdot\cdot\cdot} + 3OH' \longrightarrow NO + 3OH' + 3\oplus$$

$$N(OH)_5 \begin{cases} \rightarrow NOH^{\cdots\cdots} + 4OH' \longrightarrow \frac{(NOH)_2}{2} + 4OH' + 4\oplus \\ \rightarrow N^{\cdots\cdots} + 5OH' \longrightarrow \frac{N_2}{2} + 5OH' + 5\oplus \end{cases}$$

wiedergegeben werden.

Das Oxydationspotential der HNO_3 wurde von Ihle[761]) gemessen. Derselbe stellte vor allem die auf S. 146 erwähnte Tatsache fest, daß die Gegenwart von HNO_2 (als eines der Reduktionsprodukte von HNO_3) das Oxydationspotential herabdrückt, wenn es auch andererseits die Oxydationsgeschwindigkeit der Salpetersäure, wie schon lange bekannt war (vgl. auch weiter unten), erhöht, Erscheinungen, die z. B. für das Verständnis der Vorgänge im Grove-Element von Wichtigkeit sind. Ihle fand z. B. bei der Salpetersäure die folgenden Werte:

Konz. der HNO_3 in Vol.-%	EMK der Kette $Pt/HNO_3/ZnSO_4/Zn$	H-Potential v. HNO_3/Pt
95,54	2,045	+1,28
76,94	1,999	1,23
57,70	1,960	1,19
35,04	1,890	1,12
15,27	1,746	0,98
6,30	1,706	0,94

Da aber bei diesen Versuchen Konzentration und Natur des Reduktionsprodukts nicht bekannt sind, so können sie nur zur ersten Orientierung dienen.

H wirkt nach Berthelot[863]) bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 100° nicht auf die Salpetersäure ein; dagegen kann bei Gegenwart von Platinschwamm eine Reduktion bis zu NH_3 stattfinden (Wagner[864])). Rotglühende Kohle verbrennt lebhaft in konzentrierter Salpetersäure, Kohlenpulver liefert nach Schönbein[865]) sogar schon in der Kälte Untersalpetersäure; Bor wird in schwacher Wärme unter NO- und N-Bildung zu Borsäure (Gay-Lussac, Thénard), Phosphor zur phosphorigen Säure und Phosphorsäure oxydiert, wobei auch NH_3 entstehen kann (Montemartini[866])). Schwefel wird zu Schwefelsäure oxydiert und zwar um so leichter, je feiner er verteilt ist (Bunsen[867])). Selen geht in selenige Säure (Berzelius), Jod mit konzentrierter HNO_3 in Jodsäure (neben Untersalpetersäure) über. Organische Verbindungen werden durch konzentrierte Salpetersäure bei höherer Temperatur vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrannt; falls sie Schwefel enthalten, entsteht H_2SO_4, wovon bei der Schwefelbestimmung organischer Verbindungen Gebrauch gemacht wird (Methode von Carius[868])). PH_3 wird heftig von HNO_3 zersetzt (Graham), H_2S dagegen ist widerstandsfähiger: eine NO_2-freie Säure vom spezifischen Gewicht 1,18 greift ihn nicht an, dagegen leicht eine NO_2-haltige (Johnston[869]), Leconte[870]), Kemper[871])). SeH_2 wird durch rauchende HNO_3 unter Feuererscheinung oxydiert (Hofmann[872])); auf BrH wirkt konzentrierte HNO_3 schon bei 0° unter Bildung von Br und NO_2. Mit JH entsteht Jod und NO, bei größerer Verdünnung NO_2H (vgl. Eckstädt[873])) mit HCl dagegen wird NOCl (vgl. bei Königswasser) gebildet. SO_2 reduziert HNO_3 besonders bei Gegenwart von H_2SO_4 leicht: mit konzentrierter H_2SO_4 entsteht Nitrosylschwefelsäure, mit verdünnterer NO (Weber[532])), während bei Abwesenheit von H_2SO_4 auch viel N_2O gebildet wird.

Die niedrigen Oxydationsstufen von Metallen (Stanno-, Mercuro-, Cuproverbindungen, nicht dagegen Manganoxydulsalze) werden sehr leicht von HNO_3 oxydiert: Ferrosalze liefern hierbei NO (vgl. Analytisches), aus

$SnCl_2 + HCl$ wird NH_2OH (vgl. dieses) zuweilen mit NH_3 zusammen gebildet. $AsCl_3$ wird zu Arsensäure, $SbCl_3$ (schwieriger) zu Antimonsäure oxydiert. As_2O_3 reduziert leicht unter Bildung der auf S. 139 aufgezählten verschiedenen nitrosen Gase.

Salpetersäure und Metalle. Mit Ausnahme von Platin, Rhodium, Iridium und Gold (dagegen nicht Silber, woher der Name Scheidewasser für Salpetersäure stammt) werden alle Metalle von HNO_3 mehr oder weniger leicht je nach ihrer Natur und der Konzentration der Säure angegriffen. Es entstehen hierbei meist Nitrate (aus Sb, Sn, Wo, Mo und As, dagegen die Säuren resp. ihre Anhydride), und zugleich wird die HNO_3 meist in mehrere Reduktionsprodukte übergeführt (vgl. z. B. darüber die Untersuchungen von Kuhlmann[874]), Pleischl[875]), Millon[876]), Deville[877]), Schiff[878]), Acworth[879]), Acworth und Armstrong[880]), Veley[881]), Montemartini[882]), Walker[883]), Higley[884]) [z. T. mit Davis und Freer], Stillmann[885]), van Bijlert[886]), Gladstone[887]), Divers[888])).

Man wird im allgemeinen von vornherein anzunehmen haben, daß ein Metall in Berührung mit HNO_3 zunächst unter Verdrängung des Wasserstoffs in ionisierter Form in Lösung gehen und der Wasserstoff von der Salpetersäure zu Wasser oxydiert werden wird, daß also die Reduktion der Salpetersäure durch ein Metall von dem Druck, mit welchem sich H entwickelt, d. h. von dem Lösungsdruck des Metalls abhängen wird. Im großen und ganzen stimmen damit die von den verschiedenen Forschern beobachteten Resultate überein; es zeigt sich insbesondere, daß Metalle von geringerer Elektroaffinität, wie z. B. Hg, Ag, Cu, Bi, Sb, die Salpetersäure viel weniger weit reduzieren können (z. B. nicht bis zu NH_2OH oder NH_3), als die mit positiver (Sn, Co, Ni, Fe, Cd, Zn, Mn, Mg). Ein Unterschied zwischen beiden Gruppen scheint auch in der Art und Weise sich zu zeigen, wie sie auf die Gegenwart von HNO_2 reagieren. Auf diese Beeinflussung der Reaktion zwischen Salpetersäure und Metallen durch HNO_2 hat zuerst Millon aufmerksam gemacht, sie ist später von Veley und von Divers untersucht worden, und es scheint nach letzterem, daß sie bei Hg, Ag, Cu, Bi überhaupt erst den Eintritt einer Reaktion zwischen dem Metall und der Salpetersäure ermöglicht, während bei den anderen Metallen der Reaktion bloß ein schnelleres Tempo verliehen wird.

Eisen geht in Berührung mit konzentrierter Salpetersäure in den passiven Zustand über.

Elektrolytische Reduktion der Salpetersäure. Durch kathodische Reduktion kann Salpetersäure, wie schon Schönbein[889]) und Brewster[890]) beobachtet haben, entweder sehr wenig (bis zur salpetrigen Säure) oder sehr weitgehend (bis zum Ammoniak) reduziert werden. In den letzten Jahrzehnten haben eine Reihe von Forschern die Produkte der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure in saurer uud alkalischer Lösung untersucht, und es hat sich hierbei, wie auch bei andern kathodischen Reduktionsvorgängen, gezeigt, daß das Resultat der Reduktion, abgesehen von der Temperatur, der Konzentration und der alkalischen oder sauren Beschaffenheit der Lösung noch von der Stromdichte, dem Material der Kathode und seiner Präparation, also auch vom Kathodenpotential, abhängt. Insbesondere zeigte Ihle (l. c.), der als erster den Einfluß der Stromdichte bei der Reaktion eingehender untersucht hat, daß die Ammoniakbildung an eine ganz bestimmte Stromdichte gebunden ist, die Natur des Kathodenmaterials trat zuerst bei den von Zorn[891]) angestellten Versuchen zutage, als er zeigte, daß nur bei Quecksilberkathoden

eine Reduktion von Nitraten zu Hyponitriten erfolgt; die Wichtigkeit der besonderen Präparierung des Kathodenmaterials ergab sich zuerst aus den Versuchen von Luckow[892]), Vortmann[893]) und Ulsch[894]), welche zeigten, daß die Überführung von Salpetersäure in Ammoniak (die nur an Kupferkathoden glatt gelingt) auch noch durch besondere Präparation des Kupfers befördert wird.

In den letzten Jahren haben sich mit der elektrolytischen Reduktion der Salpetersäure und ihrer Salze hauptsächlich E. Müller (mit Weber[731]) und Spitzer[733])) auf der einen, und Tafel[895]) auf der anderen Seite beschäftigt. Die ersteren studierten die Bedingungen, unter denen Nitrate in Nitrite übergehen (vgl. bei NO_2H), Tafel hingegen ermittelte die Bildungsbedingungen des NH_2OH, wobei er interessante, bis jetzt noch kaum zu erklärende Beobachtungen über den Einfluß des Kathodenmaterials machte: so fand er z. B., daß am meisten NH_2OH bei der elektrolytischen Reduktion von NO_3H an Quecksilber oder gut amalgamierten Elektroden entsteht, während an Kupfer vorwiegend Ammoniak gebildet wird, obwohl fertig gebildetes Hydroxylamin an Kupferkathoden nicht zu Ammoniak reduziert werden kann.

Nitrate. Die Salze der Salpetersäure bieten wegen der großen Elektroaffinität des Nitrations im Gegensatz zu den Nitriten sehr einfache Verhältnisse: es sind zum weitaus größten Teil normal zusammengesetzte Salze (die sauren und die basischen sind sehr selten, resp. sind nur unter besonderen Bedingungen zu erhalten), sie sind in bezug auf das Anion farblos, in Wasser leicht löslich, lösen sich zum Teil auch in Alkohol und Aceton sind in wäßriger Lösung vollkommen beständig und kristallisieren zum größten Teil ohne Kristallwasser. Sie entstehen durch Auflösen von Metallen, ihren Oxyden oder Carbonaten in HNO_3 und werden erst bei höherer Temperatur zersetzt: entweder unter Bildung von O und Nitrit, welches unter Umständen sich weiter zersetzen kann, oder, wie $Pb(NO_3)_2$, unter Bildung von NO_2, oder wie das wasserhaltige Aluminiumnitrat unter Bildung von NO_3H. Das Metall bleibt, wenn es edel ist, wie z. B. Ag, als Metall zurück, sonst als Oxyd oder Superoxyd (z. B. MnO_2). Bei Gegenwart von NO wird die Zersetzung der Nitrate in der Hitze im allgemeinen nicht verändert, nur bei $AgNO_3$ fand Divers[896]), daß vorübergehend $AgNO_2$ in großer Menge entsteht, so daß man es hier vielleicht mit einer Umkehrung der von Abegg und Pick (vgl. S. 145) in wäßriger Lösung untersuchten Zersetzung des Silbernitrits zu tun hat.

Die Nitrate finden außer als Düngemittel auch wegen ihrer Zersetzung bei hoher Temperatur und der dabei hervorgebrachten starken Oxydationswirkung Anwendung (z. B. Schießpulver).

Analytisches. Bei der Leichtlöslichkeit sämtlicher Nitrate war es bis vor kurzem nicht möglich, die Salpetersäure durch Fällung direkt zu bestimmen. Man bediente sich daher zu ihrer Bestimmung entweder ihrer Fähigkeit, eine leicht zu messende oxydative Wirkung auszuüben, oder ihrer Fähigkeit, unter bestimmten Bedingungen quantitativ in leicht zu bestimmende niedere Verbindungen des Stickstoffs überzugehen. Zu den auf dem ersten Prinzip gegründeten Methoden gehört vor allem die von Gossart-Pelouze[897]) und Fresenius[898]), die auf einer Oxydation von Ferro- zu Ferrisalzen unter gleichzeitigem Übergang der HNO_3 in NO beruht. Man benutzt eine abgemessene Menge von überschüssigem Ferrosalz und titriert das unverbrauchte zurück. Praktischer als diese Methode ist die auf dem Prinzip der zweiten Art begründete von Schlösing[899]) zuerst angegebene, von Tiemann und Schulze verbesserte, nach welcher das bei der Reduktion mit Ferrosalz

gebildete NO aufgefangen und gemessen wird. Auf demselben Prinzip ist auch die Bestimmung der HNO_3 als NH_3 begründet: die Überführung in NH_3 läßt sich entweder durch Reduktion in alkalischer Lösung mit Metallen wie Zn, Al oder noch besser mit der Legierung von Dewarda[900]) (50 Proz. Cu, 5 Proz. Zn, 45 Proz. Al) oder endlich durch elektrolytische Reduktion von HNO_3 (vgl. S. 170) erreichen. Das NH_3 wird aus der alkalischen Lösung abdestilliert und im Destillat bestimmt.

Zu allen diesen indirekten Methoden ist schließlich in ganz neuer Zeit eine recht einfache gravimetrische Methode hinzugekommen, die alle Aussicht hat, vielfache Anwendung zu finden. Wie Busch[901]) festgestellt hat, kommt einer Reihe von Basen aus der Triazolreihe die sonst weder in der anorganischen noch in der organischen Reihe beobachtete Eigenschaft zu, schwer lösliche Nitrate zu bilden, und namentlich eine unter ihnen (das Diphenylendanilo-dihydrotriazol), für die der einfache Name Nitron eingeführt worden ist, zeichnet sich durch so große Schwerlöslichkeit ihres Nitrats aus, daß sie bequem für die Bestimmung der HNO_3 benutzt werden kann (vgl. z. B. die Angaben von Gutbier[902])). Das Nitration läßt sich hiermit in einer Verdünnung von 1:80000 nachweisen.

Was den sonstigen qualitativen Nachweis der Salpetersäure betrifft, so wird am häufigsten ihre Reduktion durch Ferrosalze zu NO und die Braunfärbung, die die Ferrosalze mit letzterem geben, benutzt; charakteristisch ist auch die Rotfärbung mit Brucin und konzentrierter H_2SO_4.

Salpetersäure und Stickoxyde. (Rote rauchende Salpetersäure.) Wenn man konzentrierte Salpetersäure mit Untersalpetersäure oder mit Stickstofftrioxyd vermischt, oder wenn man sie mit Stickoxyd sättigt, so erhält man, falls die angewandte HNO_3 konzentriert war, in allen drei Fällen ein und dieselbe rot gefärbte, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von höchst ätzenden Eigenschaften und überaus starkem Oxydationsvermögen. Man kann die rote rauchende Salpetersäure, wie schon Mitscherlich fand, durch Destillation von Salpeter mit einem Molekül oder weniger Vitriolöl resp. Kaliumbisulfat darstellen, wobei gemäß dem auf S. 157 bei der Bereitung der Salpetersäure Gesagten eine Zerlegung von HNO_3 in frei entweichenden Sauerstoff und sich in der Vorlage kondensierende Untersalpetersäure stattfindet. Nach Vanino[903]) leitet man die durch Formaldehyd aus konzentrierter Salpetersäure entwickelte Untersalpetersäure in HNO_3, oder einfacher, man läßt mit Formaldehyd getränkten Kieselgur auf konzentrierte HNO_3 einwirken, und gießt nach beendeter Einwirkung die entstandene rote Säure ab.

Die aus konzentrierter (98prozentiger) HNO_3 nach einer der erwähnten Methoden dargestellte rote rauchende HNO_3 enthält an nitrosen Gasen, wie Marchlewski[904]) nachwies, einerlei ob sie mit Hilfe von NO_2, N_2O_3 oder NO entstanden ist, lediglich NO_2. Den Prozeß der Oxydation von NO resp. N_2O_3 ($NO + NO_2$) zu NO_2 kann man auf zwei Weisen erklären: entweder es findet infolge der großen Konzentration von HNO_3 und des bedeutenden Partialdrucks von NO eine Umkehrung der auf S. 145 mitgeteilten Zersetzung der HNO_2 statt

$$2NO + HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3HNO_2$$

und die entstandene HNO_2 kondensiert sich mit HNO_3 zu N_2O_4, oder auch es wird NO durch den, dank der partiellen Zersetzung der HNO_3, stets in geringer Menge vorhandenen O direkt zu NO_2 oxydiert. Daß die Untersalpetersäure nicht gemäß der auf S. 137 gegebenen Gleichung durch die

2 Proz. H_2O partiell in HNO_3 und N_2O_3 zerlegt wird, kann offenbar durch die in konz. HNO_3 sehr verringerte aktive Masse des H_2O erklärt werden. Diese Hydratisierung tritt erst bei Gegenwart von mehr Wasser ein und ist durch charakteristische Farbenänderungen gekennzeichnet: durch Zusatz von wenig Wasser wird die rote rauchende Salpetersäure grün, durch mehr Wasser blau, schließlich farblos. Man kann auch von vornherein Säuren von diesen Färbungen erhalten, wenn man nicht von konzentrierter, sondern entsprechend mit Wasser verdünnter Säure beim Zusatz von N_2O_4, N_2O_3 oder Einleiten von NO ausgeht. Die grüne Farbe ist offenbar eine Mischfarbe, davon herrührend, daß bloß ein Teil der Untersalpetersäure in N_2O_3 verwandelt worden ist, während die rein blaue Farbe dem vollständigen Verschwinden der Untersalpetersäuremoleküle entspricht. Experimentell gelang es Marchlewski und Liljenstern[905]), diese schon seit langem allgemein angenommene Auffassung der Farbenveränderungen insofern zu beweisen, als sie zeigen konnten, daß in einer Säure, die 61,85 Proz. HNO_3 4,07 Proz. Stickoxyde und den Rest als Wasser enthält, die Stickoxyde, die man z. B. durch einen indifferenten Gasstrom aus ihr austreiben kann, ihrer Zusammensetzung nach zwischen N_2O_4 und N_2O_3 stehen. Bei welcher Verdünnung Untersalpetersäure ganz verschwindet, ließ sich experimentell nicht feststellen. Von dem Punkt an, wo N_2O_3 sich zu NO_2H zu hydratisieren beginnt, muß mit der Möglichkeit des Zerfalls von NO_2H unter NO-Bildung gerechnet werden, und es war daher eine einwandfreie Feststellung der sämtlichen Oxyde des Stickstoffs in der verdünnteren rauchenden Salpetersäure bisher nicht durchführbar. Konzentrierte Salpetersäure nimmt Untersalpetersäure bis zu 50 Proz. ihres Gewichts auf. Wie Lunge und Marchlewski[906]) fanden, und wie z. B. die folgenden Zahlen zeigen, vergrößert sie dabei ihr spezifisches Gewicht sehr bedeutend.

% N_2O_4	% HNO_3 vom spez. Gew. 1,4960 bei 15°/4°	Gef. spez. Gew. (im luftleeren Raum)
1,04	98,96	1,49863
2,93	97,07	1,50744
5,81	94,19	1,51990
7,52	92,47	1,52610
12,70	87,30	1,54450

Salpetersäure und Salzsäure. (Königswasser.) Wie Geber schon im 8. Jahrhundert beobachtet hat, entsteht durch Auflösen von NH_4Cl in HNO_3 eine chemisch außerordentlich wirksame Flüssigkeit, für die Basilius Valentinus, der ihre Bereitung aus der inzwischen entdeckten HCl und HNO_3 lehrte, den Namen aqua regia, Königswasser, einführte, da sie das Gold, den König der Metalle, auflöst. Mischt man 1 Teil HNO_3 (am besten vom spez. Gew. 1,20) und 3 Teile HCl (am besten vom spez. Gew. 1,12), so erhält man das Königswasser als gelb oder gelbrot gefärbte Flüssigkeit von intensivem Geruch, welche Wirkungen auszuüben vermag, die weder der HCl noch der HNO_3 für sich allein zukommen. (Wie Gold wird auch Pt und werden auch andere Metalle aufgelöst, wobei die Chloride der Metalle entstehen.) Bezüglich der Bestandteile des Königswassers hat sich allmählich die Vorstellung herausgebildet, daß es, abgesehen etwa von freier Untersalpetersäure und freiem Chlor, auch noch einen zugleich NO- und Cl-haltigen Körper enthält, welchen man zuerst (Baudrimont[907])) für $N_2O_3Cl_4$, später (Gay-Lussac[908])) für ein Gemenge von NOCl und $NOCl_2$ hielt;

neuere Untersuchungen (Tilden[909]), Goldschmidt[910])) zeigten indessen, daß der fragliche Körper Stickstoff und Sauerstoff im atomistischen Verhältnis enthält, und machten es wahrscheinlich, daß es sich hier nur um mit Cl verunreinigtes NOCl handelt, so daß man die gegenseitige Einwirkung von HNO_3 und HCl durch die einfache Gleichung

$$NO_3H + 3ClH = 2H_2O + NOCl + Cl_2$$

wiederzugeben hätte, wobei an Stelle des unbeständigen NO_2Cl ebenso wie bei der Einwirkung von NO_2 auf HCl (vgl. S. 149) NOCl entsteht. Die gegenseitige Einwirkung von NO_3H und HCl aufeinander führt, wie es scheint, zu einem Gleichgewichtszustand: sobald die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, hört die weitere Reaktion auf, schreitet aber fort, sobald man Chlor entweichen läßt (Berzelius); durch Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser werden NO_3H und HCl zurückgebildet. Verdünnte Lösungen von NO_3H und HCl wirken erst beim Erwärmen oder auf Zusatz von KNO_2 aufeinander (Millon). Das Königswasser findet Verwendung als äußerst energisches Oxydationsmittel, ferner zur Darstellung einiger Chloride. Phosphor, As_2O_3, $FeCl_2$, Cu, Hg, Ag entwickeln NO, Sn bildet NH_4Cl, $SnCl_2$, N_2O. Die Wirkung auf Gold entstammt jedenfalls gleichzeitig dem hohen Oxydationspotential, das zur Bildung von Goldion ausreicht, und dem Gehalt an Cl'-Ion, wodurch Goldion in Komplexe gebunden wird. Daher wirken auch Mischungen von HNO_3 mit HBr goldlösend.

Halogenderivate der Salpetersäure. Als chemische Individuen wurden früher das Nitrylchlorid NO_2Cl und Nitrylbromid NO_2Br angesehen, von denen sich das erstere aus NO_2 und Cl (Hasenbach[911])), NO_2 und HCl (Müller[912])), $AgNO_3$ und Cl_2 (Odet und Vignon[913])), und bei einigen anderen Reaktionen, das letztere gleichfalls aus NO_2 und Br (Hasenbach) bilden sollte. Nachdem vor ganz kurzer Zeit von Gutbier und Lohmann[914]) die Bildung des Nitrylchlorids bei den geschilderten Reaktionen nicht hat nachgewiesen werden können, ist wohl auch das Nitrylbromid als chemischer Körper aus der Literatur zu streichen. Hingegen ist es in jüngster Zeit gelungen, zu dem Fluorderivat der Salpetersäure, dem Nitrylfluorid NO_2Fl, zu gelangen, welches nach Moissan und Lebeau[915]) aus Stickoxyd und Fluor bei der Temperatur des siedenden Sauerstoffs (bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich infolge der starken Wärmeentwicklung, mit der die Reaktion verläuft, aus NO NO_2) als eine farblose, stark stechend riechende Flüssigkeit entsteht, die bei -139^0 erstarrt, bei $-63,5^0$ siedet, in Gasform die Dichte 2,24 besitzt, von Wasser entsprechend einem Säurehalogenderivat in HNO_3 und HF zerlegt wird und ganz außerordentlich reaktionsfähig ist.

Man kann im allgemeinen sagen, daß die Bindung des Halogens mit dem Molekül NO_2 noch eine viel weniger feste als mit NO ist, was in der Nichtexistenz des Chlorderivats gegenüber der Existenzfähigkeit des bei nicht zu hoher Temperatur durchaus beständigen Nitrosylchlorids zum Ausdruck kommt.

Salpetersäureester. Wie von der salpetrigen Säure die Salpetrigsäureester RO — NO, so leiten sich von der Salpetersäure die Salpetersäureester RO — NO_2 ab. Sie entstehen gewöhnlich aus Alkoholen durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure oder aus organischen Halogenverbindungen und Silbernitrat, sind unbeständiger wie die Nitroverbindungen und die Alkylnitrite und zersetzen sich bei höherer Temperatur oft explosionsartig: viele unter ihnen, z. B. Nitroglyzerin, finden daher Verwendung als Explosivstoffe.

Anhang: Übersalpetersäuren. Es finden sich in der Literatur noch zwei Verbindungen des N beschrieben, die noch höheren Oxydations-

stufen, als HNO_3 und ihr Anhydrid, entsprechen: 1. eine Verbindung NO_3 oder N_2O_6, die nach Hautefeuille und Chappuis[916]) durch Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von N und O neben Ozon, nach Berthelot[917]) durch Einwirkung des Induktionsstromes auf ein Gemisch von O und Untersalpetersäure als unbeständige sich leichter als N_2O_5 unter Bildung von NO_2 zersetzende Verbindung entstehen soll und 2. eine Säure von der Zusammensetzung NO_5H, die sich nach Mulder und Heringa[918]) in Form des Silbersalzes bei der Elektrolyse von $AgNO_3$-Lösungen als schwarze kristallinische Masse bildet. Ob diese Verbindungen wirklich die angegebene Zusammensetzung besitzen, ist indessen noch unsicher.

III. Verbindungen mit zwei aneinander gebundenen Stickstoffatomen.

Ganz ähnlich, wie man das Ammoniak an die Spitze der ganzen Schar von Verbindungen mit einem einzigen N-Atom stellt, und die übrigen sich aus dem Ammoniak durch Substitution entstanden denken kann, lassen sich die zahlreichen Verbindungen, welche zwei miteinander verbundene N-Atome enthalten, vom wasserstoffreichsten Körper dieser Reihe. dem Hydrazin $NH_2—NH_2$, in folgender Weise ableiten:

1. $NH_2—NH_2$ Hydrazin.

2. [$NH_2—NH·OH$ Oxyhydrazin in freier oder durch organische Reste substituierter Form unbekannt, die Anhydridform $NH=NH$ ist bis jetzt auch nicht erhalten worden, bekannt sind nur ihre organischen Disubstitutionsprodukte] $RN=NR$ Azoverbindungen.

3. [$OH·NH—NHOH$ symmetrisches Dioxyhydrazin ist gleichfalls unbekannt; das Anhydrid $NH—NH$ (über O verbrückt) kennt man nur in Form von organischen Derivaten] $RN—NR$ (über O verbrückt)-Azoxyverbindungen.

4. [$H_2N—N<^{OH}_{OH}$ unsymmetrisches Dioxyhydrazin resp. $NH_2·NO$-Nitrosamid ist unbekannt, bekannt sind nur die organischen Derivate] $R_2·N·NO$ und $RH·N·NO$ resp. $R·N:NOH$-Nitrosamine und Diazoverbindungen.

5. [$OHN·H—N<^{OH}_{OH}$-Trioxyhydrazin und das Anhydrid $OH·H·N·NO$ Nitrosohydroxylamin sind gleichfalls unbekannt; bekannt sind aber die] substituierten Nitrosohydroxylamine $R·N(OH)·NO$; bekannt ist ferner das Anhydrid $OHN=N·OH$, die untersalpetrige Säure, zu welcher sich das Nitrosohydroxylamin im Augenblicke des Entstehens isomerisiert, und endlich das Anhydrid dieser Säure, das Stickoxydul $N=N$ (über O verbrückt), das sauerstoffärmste Oxyd des Stickstoffs.

6. $H_2N·NO_2$-Nitramid frei und in Form von organischen Derivaten den Nitraminen $RH·N·NO_2$ und $R_2·N·NO_2$ bekannt.

7. $HON=N(:O)·OH$-Nitrohydroxylaminsäure.

Bei der Betrachtung der allgemeinen Eigenschaften dieser Reihe von Verbindungen drängen sich vor allem zwei Tatsachen in den Vordergrund. In erster Linie ist es, wie bei den N-Verbindungen ohne N-Verkettung, die stetige Zunahme der sauren Eigenschaften und die Abnahme der Additions-

fähigkeit beim Übergang vom Hydrazin zur Nitrohydroxylaminsäure. Dem Hydrazin, welches seinem dem NH_3 analogen Additionsvermögen zufolge eine ausgesprochene Base ist, folgen die Azo-, Azoxyverbindungen und die Nitrosamine, denen nur in ganz schwachem Maße die Fähigkeit innewohnt, Säuren zu binden, dann die Nitramine und Nitrosohydroxylamine, die gar keinen basischen Charakter mehr besitzen, und endlich die untersalpetrige und Nitrohydroxylaminsäure, als ausgesprochene Säuren. In zweiter Linie fällt die Tatsache in die Augen, daß den in dieser Gruppe von Verbindungen zahlreich vertretenen Komplexen —NH—NO und —NH·NO_2, ähnlich wie den Komplexen >CH·NO und >CH·NO_2 bei den Nitroso- und Nitroverbindungen (vgl. S. 123 und 154) die Fähigkeit zukommt, sich infolge von Bindungsverschiebungen so zu verändern, daß eine Doppelbindung zwischen den zwei N-Atomen hergestellt wird und O in Hydroxyl übergeht

$$-NH-NO \longrightarrow -N=N-OH,$$
$$-NH-NO_2 \longrightarrow -N=NO\cdot OH,$$

wodurch ein, dem ursprünglichen Körper nicht innewohnender saurer Charakter erzeugt wird. Die Tendenz zu dieser Umlagerung schwankt in weiten Grenzen: sie geht zuweilen so weit, daß die nichthydroxylhaltigen Formen überhaupt nicht gefaßt werden konnten, zuweilen findet eine mehr oder weniger weitgehende Umlagerung nur bei Gegenwart von mehr oder weniger stark dissoziierenden Lösungsmitteln statt, zuweilen endlich ist die Tendenz zur Umlagerung so gering, daß sie nur durch Gegenwart von starken Metallionen erfolgt; es läßt sich daher hier das auf S. 43 erwähnte Phänomen der sogenannten Ionisationsisomerie sehr oft beobachten. Mit der Herstellung der N=N-Doppelbindung ist zuweilen auch das Auftreten von sterischen Isomerien verbunden, die in ihrem Wesen an die sterischen Äthylenisomerien und an die Isomerien mit der Gruppierung C=N erinnern.

1. Hydrazin. Die wasserstoffreichste Verbindung aus der Reihe von Stickstoffverbindungen mit zwei verbundenen Stickstoffatomen, ist ähnlich dem Hydroxylamin erst spät (i. J. 1889 von Curtius und Jay) entdeckt worden, nachdem man zahlreiche mehr oder weniger komplizierte, praktisch z. T. sehr wichtige Derivate derselben schon lange Zeit vorher in der Hand gehabt hatte.

Bildung. Als einfachste Bildungsweise des Hydrazins, die sich aber nicht für die Darstellung eignet, ist die Reduktion der untersalpetrigen Säure (HON=NOH) (nach von Brackel[919]) zu betrachten. Auch das zur untersalpetrigen Säure in naher Beziehung stehende stickoxydschwefligsaure Kalium KON=N·OSO_3K (vgl. dieses) liefert beim Behandeln mit überschüssigem Natriumamalgam Hydrazin und endlich ist auch bei der Reduktion des mit der untersalpetrigen Säure isomeren Nitramids das Auftreten von Hydrazin beobachtet worden (Thiele[920])). Alle übrigen Bildungs- resp. Darstellungsmethoden des Hydrazins bestehen darin, daß man durch organische oder anorganische Reste substituierte Hydrazine herstellt und diese Reste dann durch hydrolytische Abspaltung entfernt. Die Herstellung solcher Hydrazine gelingt im wesentlichen nach drei Methoden.

1. Durch Reduktion einer an N gebundenen NO- oder NO_2-Gruppe, z. B.

$$\underset{\text{Diazobenzol}}{C_6H_5NH\cdot NO} \longrightarrow \underset{\text{Phenylhydrazin}}{C_6H_5NH\cdot NH_2}$$

$$\underset{\text{Nitroharnstoff}}{NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2} \longrightarrow \underset{\text{Semicarbazid}}{NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2}$$

2. Durch Anlagerung von Wasserstoff oder von Säuren resp. Salzen an den Komplex —N=N—, z. B.

$$C_6H_5N{=}N\cdot C_6H_5 + H_2 \longrightarrow C_6H_5NH-NH\cdot C_6H_5$$

Azobenzol Hydrazobenzol (Diphenylhydrazin)

$$C_2H_5CO_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix} + HSO_3K \longrightarrow C_2H_5CO_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown N\cdot SO_3K\end{matrix}.$$

3. Durch Umlagerung von Verbindungen mit dem Komplex >CH—N=N in solche mit dem Komplex >C=N—NH, z. B.

$$C_6H_5N{=}N\cdot CH_2\cdot CH_3 \longrightarrow C_6H_5NH-N{=}CH\cdot CH_3.$$

$$C_2H_5CO_2\cdot CH\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix} \longrightarrow C_2H_5CO_2C\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown\!\!\diagdown N\end{matrix}.$$

Unter Methode 1 fällt die Darstellung des Hydrazins aus Guanidin, unter Methode 2 aus Glykokoll (über den Diazoessigester) und aus Cyankalium (über die Diazomethandisulfosäure), unter 3 aus Bisdiazoessigester.

Wenn man Guanidin $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH_2$ nitriert, das entstehende Nitroguanidin $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NO_2$ zum Amidoguanidin $NH_2\cdot C(:NH)\cdot NH\cdot NH_2$ reduziert und das letztere der hydrolytischen Spaltung (durch Natriumhydroxyd, Oxyde oder Carbonate der Erdalkalien, Wasser unter Druck, Mineralsäuren, Ammoniak, Ammoniumcarbonat[921]) unterwirft, so findet eine vollständige Zerlegung in Kohlensäure, Ammoniak und Hydrazin (Thiele[922]) statt, z. B.

$$NH_2\cdot C(:NH)NH_2\cdot HCl + 3NaOH = Na_2CO_3 + NaCl + 2NH_3 + N_2H_4.$$

Der aus Glykokollester durch Einwirkung der salpetrigen Säure entstehende Diazoessigester $C_2H_5CO_2CH\begin{matrix}\diagup N\\ \|\\ \diagdown N\end{matrix}$ kann auf drei Weisen in Hydrazin umgewandelt werden: entweder man hebt die Doppelbindung zwischen den N-Atomen durch Wasserstoffanlagerung auf (als Reduktionsmittel eignet sich Eisenvitriol und Natronlauge) und spaltet den Hydraziessigester $C_2H_5CO_2CH\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown NH\end{matrix}$ durch Säuren in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure $COH\cdot CO_2H$ (Curtius und Jay[923]) oder man addiert an die Doppelbindung Kaliumbisulfit und spaltet den entstandenen Sulfhydrazimethylencarbonester $C_2H_5CO_2CH\begin{matrix}\diagup NH\\ |\\ \diagdown NH\cdot SO_3K\end{matrix}$ durch Kochen mit Wasser in Hydrazinsulfat und Glyoxylsäureester (v. Pechmann[924]) oder endlich man addiert an den Ester Ester gewisser organischer Säuren, wie z. B. der Fumarsäure, und unterwirft die Additionsprodukte der Spaltung mit Mineralsäuren (Buchner[925]).

Durch Addition von Alkalibisulfit geht Cyankalium nach v. Pechmann und Mauck[926]) in amidomethandisulfosaures Salz $NH_2CH(SO_3K)_2$ über, aus

welchem mit salpetriger Säure die cyklische Diazoverbindung $(KSO_3)_2 \cdot C \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix}$ entsteht. Diese, die in ihrem Bau dem Diazoessigester sehr analog ist, addiert wie dieser Kaliumbisulfit $(KSO_3)_2C \begin{matrix} \diagup NH \\ | \\ \diagdown N \cdot SO_3K \end{matrix}$ und das Additionsprodukt liefert bei hydrolytischer Spaltung in analoger Weise Hydrazinsulfat.

Noch besser wie der Diazoessigester eignet sich für die Hydrazindarstellung sein Polymerisationsprodukt, der früher als Triazoessigester angesehene Bisdiazoessigester $(C_2H_5CO_2CH \cdot N_2)_2$ [927], welcher ebenso wie die zugehörige Säure beim Kochen mit Mineralsäuren oder mit Wasser, wahrscheinlich nach vorangegangener intramolekularer Wanderung von Wasserstoff [928], Hydrazin liefert:

$$CO_2H \cdot CH \begin{matrix} \diagup N \\ \| \\ \diagdown N \end{matrix} \longrightarrow CO_2H \cdot CH \begin{matrix} \diagup N = N \diagdown \\ \\ \diagdown N = N \diagup \end{matrix} CH \cdot CO_2H$$

$$\longrightarrow CO_2H - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup N - NH \diagdown \\ \\ \diagdown NH - N \diagup\!\!\diagup \end{matrix} C \cdot CO_2H + 4H_2O \longrightarrow \begin{matrix} 2NH_2NH_2 \\ 2(CO_2H)_2 \end{matrix}$$

Praktisch führt man die Reaktion nach Curtius und Jay [929] so aus, daß man Bisdiazoessigsäure (245 g) mit 2 Litern Wasser und 300 g reiner konzentrierter H_2SO_4 auf dem Wasserbade kocht, bis alles gelöst ist, und dann noch gelinde erwärmt, bis die Entwicklung von CO_2 aufhört und die Flüssigkeit das Maximum einer Färbung erreicht hat. Beim Erkalten scheidet sich reines Hydrazinsulfat ab, die in der Lösung enthaltenen Mengen können durch Ausschütteln mit Benzaldehyd, der mit dem Hydrazin die schwer lösliche Benzalverbindung $C_6H_5CH = N - N = CH \cdot C_6H_5$ liefert, oder auch als schwer lösliches Kupfersalz entzogen werden.

Ähnlich dem Diazoessigester liefern auch eine Reihe von Estern anderer Amidosäuren durch Reduktion Hydrazin (Curtius und Jay [930]); ähnlich dem Nitroguanidin können auch andere organische am Stickstoff eine NO- oder NO_2-Gruppe tragende Verbindungen durch Reduktion oder Spaltung Hydrazin liefern (vgl. z. B. Curtius und Jay [931], Duden [932], Traube [933]), für die Darstellung des Hydrazins kommt aber wohl keiner dieser Körper in Betracht.

Hydrazinhydrat. Bei den Versuchen, aus den Hydrazinsalzen, die man nach einer der erwähnten Darstellungsmethoden erhält, zum Hydrazin selbst zu gelangen, erreichte man nicht gleich das Ziel. Man erhielt zuerst ein Hydrat des Hydrazins $N_2H_4 \cdot H_2O$ und erst etwas später ist es gelungen, diesem vollständig das Wasser zu entziehen. Das Hydrazinhydrat, welches einige Zeit für eine feste chemische Verbindung des Hydrazins gehalten wurde, jedoch im wesentlichen ein konstant siedendes Gemenge von Hydrazin und Wasser, analog z. B. dem Äthylendiaminhydrat $(NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O)$ darstellt, ist zuerst von Curtius und Schultz [934] ge-

wonnen worden. Nach Lobry de Bruyn[935]) erhält man es, wenn man das Sulfat oder Bromhydrat des Hydrazins in konzentrierter Lösung mit der berechneten Menge höchst konzentrierter Kaliumhydroxydlösung versetzt, der Flüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol zufügt, filtriert und die Flüssigkeit abdestilliert, bis die Temperatur auf 118° gestiegen ist. Die erhaltene Flüssigkeit wird von einer geringen Menge Kaliumsulfat resp. -bromid filtriert und bis 118° bei gewöhnlichem Druck, von da ab bei 121—122 mm destilliert. Die Fraktion 72°—74° wird zur Bindung von noch vorhandenem Wasser mit BaO versetzt, wobei Erwärmung eintritt, dann wieder mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt, filtriert und bei 131 mm fraktioniert. Bei 73° destilliert fast ganz reines (99,7 proz.) Hydrazinhydrat über. Dieses stellt eine lichtbrechende, etwas schwer bewegliche Flüssigkeit dar, welche bei sehr starker Abkühlung fest wird, noch bei —40° flüssig ist, unter 26 mm bei 47°, unter 739,5 mm bei 118,5° siedet, bei 21° das spez. Gew. 1,0305 besitzt, an der Luft raucht und ammoniakähnlich riecht. Es löst sich leicht in Alkohol, nicht in anderen organischen Lösungsmitteln und löst selbst eine Reihe von anorganischen Basen und Salzen (NaOH, KOH, NaCl, KBr, KJ, KNO_3, $NaHSO_4$, K_2CO_3, KCN, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4$ (leicht), $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ (wenig)) auf.

Nach neueren Messungen von Scott[936]) und im Gegensatz zu älteren Angaben von Curtius und Schultz (l. c.) ist das Hydrazinhydrat schon bei 100° im Dampfzustande teilweise in Hydrazin und Wasser dissoziiert: bei 98,8° ist die Dichte gleich 15,8 statt 25 für $N_2H_4 \cdot H_2O$, bei 138° ist die Dissoziation praktisch vollständig, bei noch höherer Temperatur tritt eine nicht unerhebliche Zersetzung in N_2, NH_3 und H_2O ein. Daß es sich bei Temperaturen unter 100° um eine chemische Bindung des Wassers anderer Art als im Sinne der früher üblichen Ammoniumhydroxydformel handelt, ist aus der ohne Zersetzung stattfindenden Destillation des Hydrazinhydrats und aus seiner Molekularrefraktion zu schließen. Diese beträgt nämlich nach Bach[937]) 12,44 (nach der n^2-Formel), während die Summe der Molekularrefraktionen von Hydrazin (8,7) und Wasser 3,71 den sehr nahe liegenden Wert 12,41 ergibt.

Wasserfreies Hydrazin. Zur Darstellung des wasserfreien Hydrazins geht man (nach Lobry de Bruyn, l. c.) entweder vom Hydrazinchlorhydrat aus, setzt dasselbe in absolut methylalkoholischer Lösung um mit Natriummethylat und destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, oder man geht von reinem Hydrazinhydrat aus und entzieht diesem das Wasser durch Destillation mit Bariumoxyd unter vermindertem Druck in einer Wasserstoffatmosphäre. Die überdestillierte Base wird in gleichfalls mit Wasserstoff gefüllten Röhrchen aufgefangen, die man zuschmelzen muß, da sich das Hydrazin an der Luft verändert. (Über die Darstellung des Hydrazins aus seinem borsaurem Salz, vgl. bei diesem, über die Darstellung aus Hydrazincarbonsäure siehe bei Stollé.[938])) Das Hydrazin stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die beim Abkühlen fest wird, bei 1,4° schmilzt und ohne zu explodieren erhitzt werden kann. Ihre Siedepunkte (in einer H_2-Atmosphäre) liegen unter 71 mm Druck bei 56°, unter 761,5 mm bei 113,5°, unter 1490 mm bei 134,6°. Für die Dichte fand Lobry de Bruyn die Werte: $d_4^{23} = 1,003$, $d_4^{15} = 1,0114$; Brühl[939]) fand: $d_4^{22,3} = 1,0065$, $d_4^{0} = 1,0258$. Der Brechungsexponent für H_α ist nach letzterem 1,46675 (22,3°), für D = 1,46979, für $H_\gamma = 1,48327$, woraus sich für die Molekularrefraktion (nach der n^2-Formel) $M_D = 8,867$, für die Dispersion $M_\gamma - M_\alpha$ 0,266 ergibt. Mit Wasser mischt sich Hydrazin unter

Erhitzung. Es löst sich wie das Hydrat in allen Verhältnissen in organischen Alkoholen, nicht aber in anderen organischen Lösungsmitteln. Selbst löst es ähnlich dem Ammoniak verschiedene Salze auf (die Zahlen geben die in 100 g bei 12,5°—13° gelöste Menge an): NaCl (12,2), $NaNO_3$ (26,6), KCl (8,15), KBr (56,4), KJ (135,7), KNO_3 (21,7), $Ba(NO_3)_2$ (81,1), aus NH_4Cl treibt es beim Erwärmen NH_3 aus; in der Kälte bleibt die Reaktion stehen, so daß ein Gleichgewichtszustand einzutreten scheint.

Chemische Eigenschaften. Das Hydrazin ist namentlich im freien Zustande ein leicht veränderlicher Körper, der von einer Reihe von Reagenzien mit Leichtigkeit angegriffen wird: CO_2, SO_2, NO_2, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$ wirken heftig ein, desgleichen auch Phosphor. Natrium liefert nach Lobry de Bruyn unter Wasserstoffentwicklung eine weiße Na-Verbindung von unbekannter Zusammensetzung usw. Dem Hydroxylamin ähnelt es ein wenig in bezug auf seine Selbstzersetzung, die auch in Lösungen erfolgt. Zwar sind wäßrige Hydrazinlösungen bedeutend haltbarer wie das Hydrazin selbst, indessen erleiden auch verdünnte Lösungen eine langsame Zersetzung, die mit der Zeit zu einer vollständigen wird (vgl. Curtius[940]). Hydroxylamin tritt unter den Zersetzungsprodukten nicht auf, wohl aber nach Lobry de Bruyn Ammoniak. Nach Tanatar[941]) wird die Zersetzung durch Platinschwamm sehr beschleunigt, und zwar findet sie in der Weise statt, daß ein Zerfall in N_2 und H_2 und daneben auch Ammoniakbildung erfolgt. Die relativen Mengen von N_2 und NH_3 variieren, je nachdem mehr oder weniger alkalische oder mehr oder weniger saure Hydrazinlösungen angewandt werden. Im letzteren Fall üben die Säuren die bekannte Giftwirkung auf das katalytisch wirkende Platin aus, die allmählich zu einer Verlangsamung der Reaktion führt; HBr wirkt in dieser Beziehung stärker als HCl, HCl stärker als H_2SO_4 (Purgotti und Zanichelli[942])).

Reduktionswirkungen. Sowohl in freiem Zustande wie in Lösung zeichnet sich das Hydrazin, ähnlich dem Hydroxylamin, durch starkes Reduktionsvermögen aus. Das freie Hydrazin ist so leicht oxydabel, daß es sich schon beim kurzen Stehen an der Luft sehr schnell verändert. Das Hydrazinhydrat wird durch Sauerstoff glatt in Wasser und Stickstoff übergeführt

$$N_2H_4 \cdot H_2O + O_2 = N_2 + 3H_2O.$$

Selbst dem Schwefel gegenüber verhält sich das Hydrazin und sogar noch seine konzentrierte wäßrige Lösung als Reduktionsmittel, indem ein Teil des Schwefels in H_2S verwandelt wird. Von Halogenen wird es unter Bildung von Stickstoff und Halogenwasserstoff zersetzt. Wäßrige Hydrazinlösungen vermögen schon in der Kälte Salze von Edelmetallen bis zu den Metallen selbst zu reduzieren. Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze, Cupriverbindungen in Cuproverbindungen verwandelt, Kaliumpermanganat, Chromate, Jodate, Bromate und freies Jod werden gleichfalls glatt reduziert.

Analytisches. Dieses Verhalten des Hydrazins gestattet einerseits eine leichte quantitative Bestimmung der Base: sie wird nach Petersen[943]) durch Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung, besser nach Hofmann und Küspert[944]) durch Oxydation mit Vanadinsäure (in H_2SO_4-Lösung) ausgeführt, wobei titrimetrisch das gebildete Vanadylsulfat bestimmt oder der nach der Gleichung

$$N_2H_4 + 2O = N_2 + 2H_2O$$

entwickelte gasförmige Stickstoff gemessen werden kann; nach Rimini[945]) wird Hydrazin mit KJO_3 oxydiert und das gebildete Jod titrimetrisch be-

stimmt. Auf der anderen Seite ist versucht worden (vgl. z. B. die Arbeiten von Jannasch und seinen Mitarbeitern[946]), Schlötter[947]), Stollé[948]), Knoevenagel und Ebler[949])) das Hydrazin als Reagens in die Analyse einzuführen.

Bildungswärme. Aus der Oxydation der Hydrazinsalze durch Kaliumbichromat oder durch ammoniakalisches Silbernitrat oder durch direkte Verbrennung läßt sich für die Bildung des Hydrazins in wäßriger Lösung die negative Wärmetönung —9500 cal berechnen (Berthelot und Matignon[950])). Die Wärmetönung der Reaktion $N_2 + H_4 = N_2H_4$ und ebenso die Wärmetönung bei der Vereinigung von N_2H_4 mit $1 H_2O$ zum Hydrat sind unbekannt. Für die Lösungswärme des Hydrats fand Bach 1919 cal.

Die basischen Eigenschaften des Hydrazins. Auf Grund der dem Ammoniak so analogen Zusammensetzung des Hydrazins wäre zu erwarten daß sich dasselbe in seinem chemischen Verhalten vielfach dem Ammoniak zur Seite stellt. Insbesondere wäre vorauszusehen daß es in freiem Zustande wie das Ammoniak einen Körper von ganz schwach sauren Eigenschaften darstellt und daß seinen beiden N-Atomen ein ähnliches Additionsbestreben zukommt wie dem einen Ammoniakstickstoffatom: demzufolge sollte es sich z. B. an Säuren unter Bildung von Salzen, an Halogenalkyle unter Bildung von alkylierten Hydrazinen, ferner an Metallsalze unter Bildung von Hydrazinadditionsprodukten addieren und endlich mit Wasser unter Bildung von basischem, wäßrigem Hydrazin zusammentreten. Was die sauren Eigenschaften des Hydrazins anlangt, so läßt sich darüber vorläufig nichts sagen, da das Verhalten des Körpers nach dieser Richtung noch nicht untersucht worden ist und bei der leichten Zersetzlichkeit des Hydrazins wird es wohl kaum möglich sein, exakte Versuche nach dieser Richtung anzustellen. Was die Additionsfähigkeit des Hydrazins betrifft, so ist sie in der Tat vorhanden (man kann sie natürlich ebenso wie beim Ammoniak entweder durch die Annahme der Fünfwertigkeit des N oder zweckmäßiger durch die Wernersche Nebenvalenz-Theorie erklären); sie ist indessen keine so große, wie man es auf den ersten Blick in Anbetracht des Vorhandenseins zweier gleichartiger additionsfähiger N-Atome erwarten könnte. Dies zeigt sich in der Zusammensetzung der Salze des Hydrazins, in seinem Verhalten bei der Alkylierung und in seiner Stärke als Base.

Was die Salzbildung betrifft, so ist es zwar möglich, Hydrazinsalze von der Formel $N_2H_4 \cdot 2HAc$ darzustellen, diese Verbindungen existieren jedoch nur im festen Zustand und werden von Wasser vollständig in $N_2H_4 \cdot HAc$ und HAc, resp. die Ionen $N_2H_5{}^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und $2Ac'$ gespalten. Das Hydrazin ist als vorwiegend einsäurige Base zu betrachten und reiht sich in dieser Beziehung nicht den organischen Diamidoverbindungen, sondern dem Ammoniak und den Monoamidoverbindungen an. An letzteres schließt es sich auch an in bezug auf die Alkylierung. Bei der Einwirkung von Jodalkyl findet nicht etwa die Reaktion statt

$$\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} + 2JR \longrightarrow \begin{matrix} NH_2 \cdot R \cdot J \\ | \\ NH_2 \cdot R \cdot J \end{matrix} \quad \Bigg| \quad \begin{matrix} NHR \\ | \\ NHR \end{matrix} + 2RJ \longrightarrow \begin{matrix} NRH \cdot RJ \\ | \\ NRH \cdot RJ \end{matrix} \quad \text{usw.,}$$

sondern die Alkylierung verläuft nach dem Schema

$$\underset{I}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix}} + JR \longrightarrow \underset{II}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NHR \end{matrix}} \longrightarrow \underset{III}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NR_2 \end{matrix}} \longrightarrow \underset{IV}{\begin{matrix} NH_2 \\ | \\ NR_3J. \end{matrix}}$$

(E. Fischer[951]), Harries und Haga[952])) und die quartäre Verbindung IV (resp. das zugehörige Hydroxyd) kann nicht weiter in der noch frei gebliebenen Amidogruppe alkyliert werden. Es zeigt sich also, daß das Ion $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H^{\cdot}$ (resp. $NH_2 \cdot NHRH^{\cdot}$ usw.) einen Widerwillen gegen den Übergang in ein Ion $\cdot H \cdot NH_2 \cdot NH_2 \cdot H^{\cdot}$ mit zwei Ladungen zeigt, ein Verhalten, welches eine gewisse Analogie in dem Verhalten mehrsäuriger Basen und mehrbasischer Säuren besitzt.

Was nun für das Hydrazin eigentümlich ist, das ist die Tatsache, daß selbst für den Übergang von $NH_2 \cdot NH_2$ in das Ion $NH_2 \cdot NH_2 \cdot H^{\cdot}$ scheinbar weniger Neigung vorhanden ist, als beim Ammoniak für den Übergang in $NH_3 \cdot H^{\cdot}$; Hydrazin ist nämlich in wäßriger Lösung eine bedeutend schwächere Base als Ammoniak, wie sich aus folgenden von Bredig[953]) ausgeführten Messungen ergibt: m ist der aus dem Quotienten Λ/Λ_0 sich ergebende Dissoziationsgrad, k die Dissoziationskonstante; Λ_0, die Summe der Wanderungsgeschwindigkeiten von OH′ und $NH_2NH_2 \cdot H^{\cdot}$, ist 238, indem sich für letzteres Kation nach Bredigs Messungen $l = 61$ ergibt.

v	Λ	m	k (25°C)
8	1,4	0,00594	$44 \cdot 10^{-7}$
16	1,7	0,0070	$30 \cdot 10^{-7}$
32	2,1	0,0086	$23 \cdot 10^{-7}$
64	3,7	0,1130	$21 \cdot 10^{-7}$
128	3,8	0,1590	$20 \cdot 10^{-7}$
256	5,5	0,2300	$21 \cdot 10^{-7}$.

Die Konstante k ergibt sich im Durchschnitt zu $27 \cdot 10^{-7}$ und sie fällt noch um 20% kleiner aus, wenn man die etwas größere Wanderungsgeschwindigkeit für OH′, wie sie heute gegenüber dem von Bredig angenommenen Wert benutzt wird, verwendet. Als Base ist also das Hydrazin beinahe 10 mal schwächer als das Ammoniak und dies kommt vor allem in seiner Neutralisationswärme zum Ausdruck. Bach (l. c.) ermittelte die folgenden Zahlen, denen in Klammern die für Ammoniak, Hydroxylamin (die denen des Hydrazins nahe kommen) und KOH zum Vergleich beigefügt sind.

$N_2H_4aq + HClaq = N_2H_4 \cdot HClaq + 9600$ cal (10400 nach Berthelot und Matignon) (NH_2OH 9250, NH_3 12390, KOH 13750)

$N_2H_4aq + HNO_3aq = N_2H_4 \cdot HNO_3aq + 9700$ cal (NH_2OH 9200, NH_3 12320, KOH 13770)

$$N_2H_4aq + \frac{H_2SO_4}{2}aq = N_2H_4 \cdot \frac{H_2SO_4}{2}aq + 11100\text{cal}$$ (NH_2OH 10800, NH_3 14075, KOH 15645).

Das Hydrazin ist zugleich auch schwächer als seine organischen Homologen $NH_2(CH_2)_n \cdot NH_2$, bei denen es sich in wäßriger Lösung gleichfalls nur um die Bildung der einfach geladenen Ionen $NH_2(CH_2)_n \cdot NH_3^{\cdot}$ [und nicht $^{\cdot}NH_3(CH_2)_n \cdot NH_3^{\cdot}$] handelt. Ein Verständnis für diese Tatsache ergibt sich vielleicht, wenn man die weitere Tatsache ins Auge faßt, daß in den zwei Reihen von Basen

NH_3	$NH_2 \cdot NH_2$
$CH_3 \cdot CH_2NH_2$	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
$CH_3 \cdot CH_2CH_2NH_2$	$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$
usw.	usw.

die rechts stehenden Amine sämtlich schwächer sind wie die links stehenden Monoamine, daß aber diese Unterschiede immer mehr mit Zunahme der

Länge der Kohlenstoffkette verschwinden, die Basizität der Diamine also mit wachsendem Molekulargewicht steigt. So wie Ammoniak in wäßriger Lösung außer in Form von Ionen $NH_4^{\cdot}$, in Form von ungebundenem NH_3 und von einem Hydrat $(NH_3)_n(H_2O)_m$, auch noch wahrscheinlich in dissoziiertem Zustande als $NH_2' + H^{\cdot}$ existiert, wird man allgemein die Fähigkeit zu der letzteren Dissoziation auch einem Mono- und einem Diamin zuschreiben müssen und diese Fähigkeit wird bei einer Amidogruppe eines Diamins wohl größer als bei der Amidogruppe eines Monoamins sein, da hierdurch eine von der anderen Amidogruppe (durch Addition an $H^{\cdot}$) aufgenommene positive Ladung kompensiert werden kann. Der Endeffekt wird also — wie die folgenden Formeln zeigen

$$NH_2\cdot(CH_2)_n\cdot NH_3^{\cdot} \longrightarrow H^{\cdot} + {}'NH\,(CH_2)_n\,NH_3^{\cdot} \longrightarrow H^{\cdot} + NH_2(CH_2)_n\,NH_2$$

in dem Herabdrücken der Additionstendenz an $H^{\cdot}$, in dem Sinken der Basizität bestehen, und das muß sich offenbar in um so stärkerem Maße geltend machen, je näher zueinander die beiden Amidogruppen im Molekül stehen: in wäßrigen Hydrazinlösungen kann also die Zahl der $NH_2\cdot NH_3^{\cdot}$ und der OH'-Ionen nur eine sehr geringe sein. In welcher Form der Rest des Hydrazins enthalten ist — ob frei oder als Hydrat —, ist nicht direkt untersucht worden; für eine weitgehende Hydratbildung spricht die Festigkeit, mit welcher N_2H_4 und H_2O in dem konstant siedenden Hydrat verbunden sind.

Salze des Hydrazins. Von den im festen Zustand bekannten Salzen $N_2H_4\cdot 2HAc$ und $N_2H_4\cdot HAc$ spalten die ersteren nicht nur in Gegenwart von Wasser ein Molekül Säure ab, sondern geben es zuweilen auch beim Erwärmen ab; sie kristallisieren im regulären System, sind mit Ausnahme des Sulfats leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Die Salze $N_2H_4\cdot HAc$ lösen sich hingegen nicht nur in Wasser, sondern auch in warmem Alkohol; über ihre Dissoziation im Gaszustande in Hydrazin und Säure scheinen keine Untersuchungen vorzuliegen.

Literatur: Für die halogenwasserstoffsauren Salze, Sulfate und Salze organischer Säuren vgl. die Arbeiten von Curtius und seinen Schülern[954]), für Borate: Dschawachow[955]), für Nitrate, Phosphate und die übrigen Salze Sabanejeff.[956])

Hydrazinbifluorhydrat, $N_2H_4\cdot 2FH$, aus Hydrazinhydrat und wäßriger FH beim Eindunsten, oder beim Zusatz von Flußsäure zur alkoholischen Hydrazinhydratlösung. Schmilzt bei 105° und scheint unzersetzt zu sublimieren. Ist in Lösung vorwiegend in 2 Ionen (wohl $N_2H_5^{\cdot}$ und F_2H') gespalten (in dieser und den folgenden Tabellen bedeutet p den Prozentgehalt der Lösung an Salz, Δt die Gefrierpunktserniedrigung des Wassers, i den hieraus berechneten van't Hoffschen Faktor):

p	Δt	i
0,4950	0,27°	2,06
0,9108	0,43°	1,78
1,4640	0,64°	1,67

Hydrazinbichlorhydrat, $N_2H_4\cdot 2HCl$, aus dem Sulfat und Chlorbarium oder einer alkoholischen Hydrazinhydratlösung und Chlor ($3N_2H_4\cdot H_2O + 4Cl = 2[N_2H_4\cdot 2HCl] + 3H_2O + N_2$). Kristallisiert aus Wasser in großen regulären Oktaedern; zieht mit Begierde Wasser an und schmilzt bei 180°, in das Monochlorhydrat übergehend. In verdünnter wäßriger Lösung zerfällt es in vier Ionen.

C	Δt	i
0,5901	0,40	3,76
1,3270	0,86	3,58
2,3680	1,55	3,64

Es invertiert in Übereinstimmung hiermit nach Bach (l. c.) in wäßriger Lösung Rohrzucker mit derselben Geschwindigkeit wie freie Salzsäure (bei Gegenwart eines Chlorids). Nach Schiff und Monsacchi[957]) ist das spez. Gewicht des Salzes $d_{40}^{20} = 1{,}4226$, die spez. Gewichte der Lösungen (1 Teil Salz löst sich bei 23° in 2,67 Teilen Wasser) folgen der Formel $d = 0{,}99826 + 0{,}00436\,p + 0{,}000017\,p^2$ (p = Prozentgehalt), woraus sich entnehmen läßt, daß ähnlich wie bei Metallsalzen und abweichend von Ammoniak und Hydroxylamin eine dem Prozentgehalt annähernd proportionale Volumkontraktion erfolgt.

p	d beob.	d ber.	Volum V von 100 g Lösung	Volum V_1 der Komponenten	$V-V_1$	Kontraktion in Volumprozenten
25	1,1183	1,1179	89,4214	92,7024	— 3,2810	— 3,59
20	1,0923	1,0923	91,5500	94,1975	— 2,6475	— 2,811
15	1,0675	1,0675	93,6768	95,6917	— 2,0149	— 2,106
10	1,0436	1,0436	95,8221	97,1860	— 1,3639	— 1,403
5	1,0206	1,0205	97,98	98,6802	— 0,0987	— 0,708

Die Brechungsexponenten der wäßrigen Lösungen bestimmte Bach:

Konzentration in Gewichtsprozenten	d	n	$m\frac{n-1}{d}$
4,9217	1,0217	1,34391	42,797
5,3807	1,0237	1,34497	42,833
9,6337	1,0432	1,35470	42,670

Die Lösungswärme von 1 Mol beträgt nach Bach —6201 cal., für die Bildungswärme läßt sich berechnen: $N_2 + H_6 + Cl_2 = N_2H_4 \cdot 2HCl + 85700$ cal.

Hydrazinmonochlorhydrat, $N_2H_4 \cdot HCl$, kann aus dem Bichlorhydrat schon durch längeres Erwärmen auf 140° dargestellt werden, und stellt lange weiße, in Wasser sehr leicht, in Alkohol, auch in siedendem, schwer lösliche Nadeln vom Smp. 89° dar. Es zerfällt bei höherer Temperatur in NH_3, N_2 und H_2. Der Brechungsexponent einer 7,5994 %igen wäßrigen Lösung (d = 1,0295) beträgt nach Bach 1,34885, woraus die Molekularrefraktion 28,11 (nach der n-Formel) folgt. Die molekulare Leitfähigkeit ergibt nac.. Jem Hinzuaddieren der Leitfähigkeit von HCl die beim Bichlorhydrat beobachteten Werte:

	v = 32	64	128	256	512	1024
Δ von $N_2H_4 \cdot HCl$	111,5	114,6	117,8	120,8	122,5	125,0
Δ von N_2H_4HCl + HCl (ber.)		490	501	511	519	526
Δ von $N_2H_4 \cdot 2HCl$ (beob.)		481	493	502	509	515

Die Lösungswärme (Bach) beträgt — 5440 cal, für die Bildungswärme berechnet sich: $N_2 + H_5 + Cl = N_2H_5Cl + 45600$ cal, für die Vereinigungswärme mit 1 Mol HCl (zum festen Bichlorhydrat) berechnet sich (aus der Differenz der Lösungswärmen der beiden Salze) + 18100 cal.

Hydrazindibromhydrat, $N_2H_4 \cdot 2HBr$, aus Hydrazin oder dem Monobromhydrat durch Eindampfen mit HBr. Es schmilzt bei 195° und zerfällt in Wasser in vier Ionen:

p	Δt	i
0,0789	0,19	3,77
0,1480	0,37	3,78
0,5241	1,27	3,67

Hydrazinmonobromhydrat, $N_2H_4 \cdot HBr$, aus alkoholischer Hydrazinhydratlösung mit HBr und Fällen mit Äther, oder aus in Chloroform suspendiertem Hydrazinhydrat mit Brom ($5N_2H_4 \cdot H_2O + 4Br = 4N_2H_4 \cdot BrH + 5H_2O + N_2$). Aus Alkohol große Säulen (anisotrop) vom Smp. 80°, zerfällt in Wasser in zwei Ionen:

p	Δt	i
0,0927	0,19	1,80
0,2301	0,46	1,76
0,6172	1,21	1,75

Hydrazindijodhydrat, $N_2H_4 \cdot 2HJ$, entsteht nicht aus dem Monojodhydrat mit JH, sondern lediglich aus Benzalazin ($C_6H_5CH=N-N=CH \cdot C_6H_5$) durch Behandeln mit rauchender JH. Es ist hygroskopisch, färbt sich am Licht braun, schmilzt bei 220° und zerfällt in Wasser in vier Ionen:

p	Δt	i
0,8406	0,22	3,82
1,7520	0,43	3,72
3,1180	0,75	3,64

Hydrazinmonojodhydrat, $N_2H_4 \cdot HJ$, entsteht aus Hydrazin und JH in wäßriger oder alkoholischer Lösung, und analog dem Monobromhydrat aus Hydrazinhydrat in Alkohol und Jod. Lange, farblose Prismen vom Smp. 127° (bei höherer Temp. verpufft es lebhaft); in Wasser ist es in 2 Ionen gespalten.

p	Δt	i
0,1442	0,23	2,02
0,3487	0,51	1,83
0,5478	0,80	1,85

Trihydrazindijodhydrat, $3N_2H_4 \cdot 2JH$, entsteht an Stelle des Monojodhydrats, wenn zu einer Lösung von Hydrazinhydrat in wenig Alkohol nur so lange Jod zugefügt wird, bis eine reichliche Kristallabscheidung erfolgt ist. In Wasser leicht lösliche, große, weiße, optisch zweiachsige Nadeln vom Smp. 90°. Geht beim Eindampfen mit JH in das Monojodhydrat über. Zerfällt in wäßriger Lösung in 5 Ionen.

p	Δt	i
0,4470	0,12	5,28
1,0551	0,27	4,84
2,2163	0,55	2,61

Hydrazinbisulfat, $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, kristallisiert wasserfrei in dicken, glänzenden Tafeln oder langen dünnen Prismen, die dem rhombischen System angehören[958]); ist leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser löslich (100 Teile H_2O lösen bei 32° 3,055 Teile Salz), unlöslich in Alkohol und eignet sich zur Abscheidung von Hydrazin. Das spez. Gew. beträgt 1,378. Es schmilzt unter Zersetzung und Gasentwicklung bei 254°; in Wasser zerfällt es in 2 Ionen:

p	Δt	i
0,3094	0,085	1,88
0,6122	0,185	2,07
0,9587	0,30	2,14

Die Lösungswärme beträgt nach Berthelot und Matignon (l. c.) — 8700 cal, für die Bildungswärme berechnet sich: $2N + 6H + S + O_4 + aq = N_2H_4 \cdot H_2SO_4aq + 213700$ cal, die Verbrennungswärme für $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + O_2 + aq = N_2 + H_2SO_4aq + 2H_2O$ beträgt 127700 cal.

Hydrazinsulfat, $(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$, durch Neutralisieren von Hydrazin mit der genau berechneten Menge H_2SO_4 und Verdunsten der Lösung (zum Schluß im Vakuum). Große, anisotrope, an der Luft zerfließliche Kristalle vom Smp. 85°. Wird aus der wäßrigen Lösung durch Alkohol als Öl ausgefüllt, das beim Reiben kristallinisch wird (Curtius[69b])).

Hydrazinpyrosulfit, $(N_2H_4)_2 \cdot H_2S_2O_5$, aus wäßrigem Hydrazin und SO_2, Verdunsten im Vakuum oder in einer SO_2-Atmosphäre oder durch Fällen mit Alkohol. Zerfällt in Wasser in 3 bis 4 Ionen:

p	Δt	i
1,152	0,395	3,82
1,970	0,630	3,55
4,548	1,365	3,33

Hydrazinsulfit, $(N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_3$, aus der wäßrigen Lösung des Pyrosulfits durch Zusatz von Hydrazin und Stehenlassen der Lösung über H_2SO_4. Seidenglänzende Nadeln. Beide Sulfite gehen durch Oxydation leicht in die entsprechenden Sulfate über.

Hydrazinbisdithionat, $N_2H_4 \cdot H_2S_2O_6$, aus Hydrazinsulfat und Badithionat, und Verdunsten der Lösung in der Kälte. Lange in Wasser leicht lösliche Prismen, die sich bald unter Abspaltung von SO_2 zersetzen.

Hydrazindithionat, $(N_2H_4)_2H_2S_2O_6$, aus mit freiem Hydrazin versetzter Hydrazinsulfatlösung und Ba-Dithionat, ist in trockenem Zustande haltbar.

Hydrazinamidosulfonat, $N_2H_4 \cdot NH_2 \cdot SO_3H$, bildet sich aus Hydrazinsulfat und Bariumamidosulfonat als kristallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Hydrazinbisnitrat, $N_2H_4 \cdot 2NO_3H$; aus Hydrazinsulfat und Bariumnitrat oder aus Salpetersäure und der berechneten Menge Hydrazin. In Wasser leicht lösliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Platten. Das Salz ist sehr zersetzlich. Bei schnellem Erhitzen schmilzt es bei 103°—104°, bei langsamem erfolgt bei 80°—85° Zersetzung. Schon bei Zimmertemperatur findet langsame Zersetzung (unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure) statt und in wäßriger Lösung erfolgt dieselbe, wenn eine Lösung, die mehr als 30% Salz enthält, auf dem Wasserbad erwärmt wird. Durch Behandeln mit absolutem Alkohol geht es über in

Hydrazinnitrat, $N_2H_4 \cdot HNO_3$, welches auch aus Hydrazincarbonat und HNO_3 erhalten werden kann (Curtius und Jay), und welches aus Alkohol, worin es sich in der Siedehitze etwas löst, in Nadeln kristallisiert. Es ist viel beständiger als das vorhergehende Salz, schmilzt bei 69°, beginnt sich bei 140° zu verflüchtigen und scheint sich bis 300° nicht zu zersetzen.

Hydrazinbisphosphat, $N_2H_4 \cdot 2H_3PO_4$, aus $Ba(H_2PO_4)_2$ und Hydrazinsulfat oder Hydrazin und der berechneten Menge Phosphorsäure. Kristallisiert gut, zerfällt in Wasser in 3 Ionen.

p	Δt	i
1,003	0,27	3,24
2,002	0,48	2,88
3,004	0,69	2,76

Hydrazinphosphat, $N_2H_4 \cdot H_3PO_4$, aus $BaHPO_4$ und Hydrazinsulfat oder Hydrazin und der ber. Menge PO_4H_3. Sehr hygroskopisch, schmilzt bei 82° ohne Zersetzung, zerfällt in Wasser in 2 Ionen.

p	Δt	i
0,9852	0,270	1,88
1,9969	0,505	1,74
3,0009	0,730	1,67

Hydrazinbiphosphit, $N_2H_4 \cdot 2H_3PO_3$, aus saurem Ba-Phosphit und Hydrazinsulfat oder Hydrazin und phosphoriger Säure in der ber. Menge. Kristallisiert gut und schmilzt ohne Zersetzung bei 82°. Zerfällt in Wasser in 3 bis 4 Ionen.

p	Δt	i
1,049	0,350	3,45
2,050	0,640	3,24
3,231	0,942	3,02

Hydrazinphosphit, $N_2H_4 \cdot H_3PO_3$, aus Ba-Phosphit und Hydrazinsulfat oder aus Hydrazin und phosphoriger Säure in den ber. Mengen. Hygroskopische, bei 36° schmelzende kristallinische Masse. Zerfällt in Wasser in 2 Ionen.

p	Δt	i
1,090	0,339	1,88
2,034	0,609	1,81
3,022	9,883	1,76

Hydrazinbissubphosphat, $N_2H_4 \cdot H_4P_2O_6$, aus Unterphosphorsäure und Hydrazin. In Wasser wenig (1,5 Teile in 100 Teilen bei gewöhnlicher Temperatur) lösliche Kristalle vom Schmelzpunkt 152°. Zerfällt in verdünnter Lösung in 3 Ionen.

p	Δt	i
0,285	0,08	2,88
0,853	0,19	2,29

Hydrazinsubphosphat, $(N_2H_4)_2 \cdot H_4P_2O_6$, aus den Komponenten in ber. Menge. Große, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Hydrazinammoniumsubphosphat, $(N_2H_4)(NH_3) \cdot H_4P_2O_6$, aus dem Bissubphosphat mit Ammoniak. In Wasser leicht lösliche Kristalle.

Hydrazincarbonat wurde durch Verdunsten einer mit CO_2 gesättigten wäßrigen Hydrazinlösung als stark kaustischer, hygroskopischer, in absolutem Alkohol schwer löslicher Sirup erhalten.

Hydrazinborate. Nach Dschawachow vereinigen sich Hydrazin und Borsäure, wenn man ihre wäßrigen Lösungen bis zur neutralen Reaktion vermischt und dann verdunsten läßt, zu rhombischen Kristallen des Salzes $(N_2H_4)_2(H_2B_4O_7)_2 \cdot 10H_2O$, welche über H_2SO_4 unter Wasserverlust in das

Pentahydrat, bei 100° in das wasserfreie Salz, bei 250°—260° in das Salz $(N_2H_4)_2(B_2O_3)_5$ übergehen. Dieses letztere Salz zerfällt über 260° in B_2O_3 und N_2H_4 und kann daher zur Darstellung von wasserfreiem Hydrazin dienen.

Hydrazinbiformiat, $N_2H_4(H \cdot CO_2H)_2$, wird aus der Bisdiazoessigsäure durch Zersetzung mit kochendem Wasser oder heißem, etwas wasserhaltigem Alkohol in Form, von großen in Wasser leicht löslichen Tafeln erhalten, die bei 128° unter Gasentwicklung schmelzen.

Hydrazinacetat stellt eine in Wasser leicht lösliche Kristallmasse dar.

Hydrazindoppelsalze. Abgesehen von dem bereits erwähnten Ammoniak-Hydrazinsubphosphat sind drei Reihen von Hydrazindoppelsalzen bekannt: Doppelchloride von der Formel $Cl_2Me^{II} \cdot Cl \cdot N_2H_5$ und $Cl_2Me^{II} \cdot 2ClN_2H_5$ (worin Me^{II} = Cd, Fe, Hg, Zn, Sn ist) und Doppelsulfate $Me^{II}SO_4 \cdot (N_2H_5)_2SO_4$ (worin Me^{II} = Cd, Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Zn ist); schließlich noch das dem Platinsalmiak entsprechende Salz $PtCl_4 . 2ClN_2H_5$. Abgesehen von diesem letzteren Salz, welches von Thiele[960]) beschrieben worden ist, verdankt man die Kenntnis der übrigen einer Untersuchung von Curtius und Schrader.[961, 961a])

Die Doppelchloride sind in Wasser meist leicht löslich, kristallisieren aber gut; Schwierigkeiten bereitet meistens nur die Trennung der Salze mit $1 ClN_2H_5$ und $2 ClN_2H_5$, da beide unter denselben Bedingungen (beim Verdunsten der gemischten Lösungen der Komponenten) entstehen und scheinbar ähnliche Löslichkeitsverhältnisse aufweisen.

$ZnCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$ ist von allen Doppelchloriden am leichtesten rein zu erhalten; es stellt lange, flache Nadeln dar, die sich in heißem Alkohol lösen und an der Luft schnell zerfließen. Smp. 135°. $ZnCl_2 \cdot N_2H_5Cl$, große, sechsseitige, sehr hygroskopische Prismen vom Smp. 180°—185°.

$CdCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl \cdot 4H_2O$, derbe, kurze, sehr schnell verwitternde Prismen. $CdCl_2 \cdot N_2H_5Cl$, glashelle dünne Nadeln, die bei 150° noch nicht schmelzen und leicht in das Salz mit $2N_2H_5Cl$ übergehen.

$HgCl_2 \cdot 2N_2H_5Cl$, lange, sechsseitige Säulen vom Smp. 178°; wird von HNO_3, NH_3 und NaOH unter Gasentwicklung und Abscheidung von metallischem Hg zersetzt.

$SnCl_2 \cdot N_2H_5Cl$, große, nicht hygroskopische Blätter, geht beim Umkristallisieren in das unscharf bei 55°—60° schmelzende Salz $SnCl_2$ $2N_2H_5Cl$ über.

Das Mangandoppelchlorid wurde nicht in ganz reinem Zustand erhalten; das Eisenoxyduldoppelchlorid zeichnet sich durch seine schneeweiße Farbe aus.

$PtCl_4 \cdot 2N_2H_5Cl$ entsteht als gelber Niederschlag, wenn zu einer alkoholischen Lösung von $PtCl_4$ eine sehr konzentrierte wäßrige Lösung von $N_2H_4 \cdot HCl$ und dann Äther zugesetzt wird. Es löst sich in Wasser unter Gasentwicklung auf.

Die Hydrazindoppelsulfate ähneln in ihrer Zusammensetzung den Ammoniak- und Hydroxylamindoppelsulfaten, kristallisieren aber zum Unterschied wasserfrei und sind schwer löslich. Verbindungen vom Typus der Alaune sind beim Hydrazin unbekannt; ferner ist auffallend, daß keine sich vom beständigeren Bisulfat $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ ableitenden Doppelsulfate bekannt sind.

$ZnSO_4 \cdot (N_2H_4)_2H_2SO_4$ und $CdSO_4 \cdot (N_2H_4)_2H_2SO_4$ bilden weiße, wenig in Wasser lösliche, kristallinische Pulver, $CuSO_4 \cdot (N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ (welches nach Rimini[962]) $^1/_2H_2O$ enthält) ist hellblau, $MnSO_4 \cdot (N_2H_4)_2H_2SO_4$ weiß mit

rötlichem Schimmer, $CoSO_4 \cdot (N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ rosenrot, und $NiSO_4 \cdot (N_2H_4)_2 \cdot H_2SO_4$ apfelgrün und ist auch in heißem Wasser schwer löslich.

Hydrazinate. Die Verbindungen des Hydrazins mit Metallsalzen, die man zur Analogie zu den Ammoniakaten als Hydrazinate bezeichnen kann, sind bis jetzt im Vergleich zu den Ammoniakaten nur in verhältnismäßig geringer Anzahl bekannt. Ihre Kenntnis verdankt man den Untersuchungen von Curtius und Schrader[961]) einerseits, von Hofmann und Mahrburg[963]) andererseits.

Versetzt man Salze des Nickels, Cobalts, Zinks oder Cadmiums mit Hydrazinhydrat, oder setzt man zu der Lösung der Hydrazindoppelsalze dieser Metalle Ammoniak und kocht einige Zeit, so fallen die Hydrazinate aus, die fast immer durch Metallhydroxyde verunreinigt sind. Bekannt sind bis jetzt $NiSO_4 \cdot 3N_2H_4$ (hellrosa bis rotviolettes Pulver), $ZnSO_4 \cdot 2N_2H_4$ (weiß), $CoSO_4 \cdot 3N_2H_4$ (fleischfarbiger Niederschlag), $ZnCl_2 \cdot 2N_2H_4$ (weiß), $CdCl_2 \cdot 2N_2H_4 \cdot H_2O$ (weiß). Die beiden Zinksalze und das Cadmiumsalz lösen sich in Ammoniak, so daß es den Anschein hat, als würde Hydrazin durch Ammoniak verdrängt.

Die Salze des Eisens, Mangans, Zinns und Kupfers werden, wenn man nach einem ähnlichen Verfahren arbeitet, zersetzt. Vom Kupfer und Quecksilber gelang es aber, in alkoholisch-ätherischer Lösung die Verbindungen $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2H_4$ und $CuCl_2 \cdot 2N_2H_4$ und die bedeutend beständigeren Mercurisalze von der allgemeinen Formel $HgAc_2 \cdot N_2H_4$ (Ac = Säurerest) nebst der Mercuroverbindung $Hg_2(NO_3)_2 \cdot N_2H_4$ zu erhalten.

Alkylierte Hydrazine, Hydrazone und Hydrazide. Vom Hydrazin als Stammkörper leiten sich sehr zahlreiche Verbindungen ab, die durch partiellen oder vollständigen Ersatz der Hydrazinwasserstoffatome durch mehr oder weniger kompliziert zusammengesetzte Reste zustande kommen und den allgemeinen Formeln $RNH \cdot NH_2$, $R_2N \cdot NH_2$, $RNH \cdot NHR$, $R_2N \cdot NHR$, $R_2N \cdot NR_2$ entsprechen. Sehr zahlreich sind diejenigen Hydrazinverbindungen vertreten, in denen ein und derselbe Rest gleichzeitig an die beiden Stickstoffatome des Hydrazins gebunden ist H(R)·N — NH(R), wodurch Hydrazinderivate mit ringförmigem
\R/
Bau (z. B. die wichtige Gruppe der Pyrazolonkörper) entstehen, und ferner solche, in denen ein Rest gleichzeitig 2 Wasserstoffatome einer NH_2-Gruppe vertritt $\genfrac{}{}{0pt}{}{R(H)}{R(H)}{>}N - N = R$ (die sogenannten Hydrazone).

Zwischen solchen substituierten Hydrazinen, in welchen die R neutrale Reste und solchen, worin R Säurereste bezeichnen, finden wir im allgemeinen dieselbe Verschiedenheit, wie zwischen den alkylierten Ammoniaken und den Säureamiden: die alkylierten Hydrazine, wie z. B. $C_6H_5NH \cdot NH_2$ Phenylhydrazin, $CH_3 \cdot NH \cdot NHCH_3$ Dimethylhydrazin usw., schließen sich im allgemeinen in ihren Eigenschaften (Basizität, Reduktionswirkungen) an das Hydrazin selbst an; die durch weitergehende Alkylierung des Hydrazins entstehenden Hydraziniumbasen (z. B. $NH_2 \cdot NR_3 \cdot OH$, $RNH \cdot NR_3 \cdot OH$) ähneln in ihrem Verhalten den quartären Ammoniumbasen; ähnlich dem Hydrazin selbst sind alkylierte Hydrazine imstande, sich mit Salzen zu verbinden.

Hydrazinderivate mit sauren Resten besitzen, sofern von den beiden N-Atomen nur eins mit einem solchen Rest beladen ist, zum Unterschied von den Säureamiden noch deutlich basische Eigenschaften und erst der Eintritt von sauren Resten in beide Amidogruppen zieht einen vollständigen

Verlust der basischen Eigenschaften nach sich. Auf der anderen Seite wird — ähnlich wie beim Ammoniak — durch Eintritt von Säureresten dem am N noch vorhandenen Wasserstoff stärkerer saurer Charakter und die Befähigung zum Austausch gegen Metalle verliehen, und zwar in um so höherem Maße, je größer die Anzahl der sauren Reste ist.[964])

Ähnlich den Säureamiden spalten die Hydrazide leicht bei der Hydrolyse die sauren Reste ab, was bei den nichtsauren Resten in den Hydrazinen ebensowenig wie bei den alkylierten Aminen gelingt; nur in den Hydrazonen mit der Gruppierung $>N-N=R$ und in den Bishydrazonen $R=N-N=R$ lassen sich die doppelt gebundenen Reste, ähnlich wie in den Iminen $(R)HN=R$, durch hydrolytische Spaltung entfernen und, da sowohl ihre Einführung (mit Hilfe von Carbonylverbindungen), wie ihre Entfernung leicht gelingt, so werden sie oft als Zwischenkörper zur Reindarstellung von Hydrazinen oder von Aldehyden resp. Ketonen (vgl. namentlich die Arbeiten E. Fischers in der Zuckerreihe) benutzt.

Das Verhalten substituierter Hydrazine gegenüber sonstigen chemischen Eingriffen ist ein so verschiedenes und hängt so sehr von der Zahl, Art, Anordnung der substituierenden Reste ab, daß sich darüber kaum etwas Allgemeines sagen läßt.

Was speziell die Hydrazide anorganischer Säuren betrifft, so ist die bis jetzt bekannte Anzahl dieser Körper viel geringer als beim Ammoniak und Hydroxylamin. Von Sauerstoffsäuren des Schwefels kennt man in der Hydrazinreihe bloß Körper mit den Gruppen: $=SO$, $-SO_3H$ und SO_2R, und zwar sind davon beim Hydrazin selbst bloß die Monosulfosäure $NH_2\cdot$ $\cdot NH\cdot SO_3H$ und die wahrscheinlich symmetrisch gebaute Disulfosäure $SO_3H\cdot NH\cdot NH\cdot SO_3H$ — beide lediglich in Form von Salzen bekannt (Stollé[965])). In allen diesen schwefelhaltigen Derivaten lassen sich natürlich die schwefelhaltigen Reste durch Hydrolyse entfernen, nur ist zu bemerken, daß in den Thionylverbindungen mit der Gruppe $=SO$ — wenigstens soweit sie der aromatischen Reihe angehören — der Thionylrest fester, als z. B. in den Thionylaminen (vgl. S. 93) gebunden ist; er kann zwar durch Alkali entfernt werden, ist aber gegen Säuren beständig. Hydrazide, die den Rest der Kohlensäure enthalten, kennt man in verschiedenen Variationen: neben der Hydrazincarbonsäure $NH_2\cdot NH\cdot CO_2H$ (Stollé, l. c.) und Hydrazindicarbonsäure $CO_2H\cdot NH-NH\cdot CO_2H$ ist das Dihydrazid der Kohlensäure (Carbohydrazid) $CO(NH\cdot NH_2)_2$ — das Analogon des Harnstoffs in der Hydrazinreihe — und das Amidhydrazid der Kohlensäure, das sogenannte Semicarbazid $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ bekannt, welches wegen der Leichtigkeit, mit der es mit CO-haltigen organischen Verbindungen unter Hydrazonbildung reagiert, für das präparative Arbeiten von erheblichem Interesse ist. Die Hydrazincarbonsäure liefert, wie S. 178 erwähnt, beim Destillieren über CaO oder BaO wasserfreies Hydrazin.

2. Oxyhydrazine, von der Zusammensetzung $R_2\cdot N\cdot NHOH$, entstehen wahrscheinlich vorübergehend bei der Anlagerung von Nitroxyl an sekundäre Amine $R_2.NH + NOH = R_2N\cdot NHOH$. Sie sind noch nicht isoliert worden und gehen mit Leichtigkeit unter Wasseraustritt in die sog. Tetrazone $R_2N-N=N-N-R_2$ über.

Azoverbindungen. Die bisherigen Versuche, das Diimid $HN=NH$ darzustellen (Curtius und Jay[966])), hatten kein Resultat. Dort, wo man die

Bildung dieses Körpers hätte erwarten können, treten bloß NH_3 und N_2 auf, die man wohl als seine Zersetzungsprodukte auffassen kann:

$$3NH{=}NH \longrightarrow 2NH_3 + 2N_2.$$

Von den substituierten Diimiden sind bis jetzt die Monoalkylderivate $RN{=}NH$ gleichfalls unbekannt. Dagegen kennt man eine lange Reihe solcher, in denen die beiden Stickstoffatome an Kohlenstoff gebunden sind; man kann sie in zwei Klassen einteilen: in solche, worin jedes N an ein einwertiges Radikal gebunden ist (z. B. $C_6H_5N:N\cdot C_6H_5$, $C_6H_5N:N\cdot CH_3$ usw.) und solche, worin ein zweiwertiger Rest die beiden N-Atome verbindet (z. B. $CH_2\!<\!\overset{N}{\underset{N}{\|}}$ Diazomethan); während die ersteren vollkommen beständig sind, zerfallen die letzteren leicht unter N-Abgabe.

Von den zahlreichen Bildungsweisen der organischen Azoverbindungen soll hier nur erwähnt werden, daß, während das Molekül des Hydrazins bei der Oxydation zersprengt wird, symmetrisch dialkylierte Hydrazine bei der Oxydation eine Wegnahme von zwei H-Atomen unter Bildung von Azokörpern gestatten, $RNH-NHR \longrightarrow R\cdot N{=}N\cdot R$.

Azoverbindungen haben nur noch sehr schwach basische Eigenschaften: sie fixieren zwar bei der Behandlung mit Chlor- und Bromwasserstoff die Elemente dieser Säuren (Werigo[967], Hewitt und Pope[968]), die entstehenden Produkte spalten aber in Berührung mit Wasser, ja selbst in festem Zustande, leicht wieder Halogenwasserstoff ab. Im Gegensatz zu diesen additionellen Verbindungen, die offenbar in ähnlicher Weise entstehen wie Hydrazinsalze aus Hydrazin, stehen eine Reihe von Körpern, die sich auch additionell, aber durch Anlagerung an die doppelte N-N-Bindung bilden: am bekanntesten ist die Anlagerung von Wasserstoff, wobei Hydrazokörper resultieren

$$R\cdot N{=}N\cdot R \longrightarrow RNH-NHR$$

und die Aufnahme von Sauerstoff, die zu Azoxyverbindungen führt

$$R\cdot N{=}NR \longrightarrow RN \underset{\diagdown O \diagup}{-} N - R;$$

daneben kennt man auch einige Säuren, die eine analoge Additionsfähigkeit zeigen, so die schweflige Säure und die Benzolsulfinsäure $C_6H_5SO_2H$ (Spiegel[969]), Hantzsch und Glogauer[970]).

3. **Azoxyverbindungen**, deren spezielle Bildungsmethoden hier auch nicht einzeln aufgezählt werden sollen, scheinen keine nachweisbaren basischen Eigenschaften mehr zu besitzen, obgleich sie strukturell zum Hydroxylamin in annähernd demselben Verhältnis stehen ($R\cdot N \underset{\diagdown O \diagup}{-} N - R$, $H_2N\cdot OH$) wie die Hydrazoverbindungen zum Ammoniak. Es ist allerdings zu bemerken, daß man bis jetzt nur solche Azoxyverbindungen kennt, in denen die beiden substituierenden Reste der aromatischen Reihe angehören. Bei rein aliphatischen Azoxyverbindungen*) ist vielleicht eine deutlich wahrnehmbare Basizität zu erwarten.

Der Azoxy-Ring $N \underset{\diagdown O \diagup}{-} N$ ist vielleicht auch in den Nitraminen resp. Isonitraminen anzunehmen (vgl. diese).

*) Wegen der Konstitution des sog. Bisazoxymethans vgl. die Arbeit von Hantzsch, Ber. 33, 3672, 1900.

4. Nitrosamine und Diazoverbindungen. Die Versuche, zum Nitrosamin NH_2NO in ähnlicher Weise durch Spaltung von nitrosocarbaminsaurem Kalium $NO \cdot NK \cdot CO_2K$ zu gelangen, wie man von nitrocarbaminsaurem Salz ausgehend zum Nitramid gelangen kann, waren erfolglos (Thiele[971]); hingegen sind seit langer Zeit die Nitrosoderivate der substituierten Ammoniake bekannt. Sie entstehen im allgemeinen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sekundäre und primäre Basen $R_2 \cdot NH$ und RNH_2. Diejenigen, die sich von den ersteren ableiten, entsprechen der Formel $R_2N \cdot NO$, sind von mehr oder weniger gelber Farbe und zeigen nur schwach basische Eigenschaften: als Säureamide (Amide der salpetrigen Säure) zeigen sie nur geringe Additionstendenz an das H-Ion; sie fixieren z. B. bei Ausschluß von Wasser Halogenwasserstoffsäuren, die entstehenden Verbindungen werden aber von Wasser glatt wieder in die Komponenten gespalten.

Komplizierter wie bei den sekundären Aminen liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf primäre Amine und erst durch einen großen Aufwand von Arbeit und vor allem durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden ist es gelungen, dieses recht schwierige Gebiet aufzuklären.[972]) Sieht man ab von denjenigen primären Aminen, die mit salpetriger Säure beständige und isolierbare Nitrite geben und von solchen, die bei der Behandlung mit NO_2H in cyklische Azoverbindungen übergehen (z. B. $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$), so werden die übrigen entweder unter N-Entwicklung in N-freie Verbindungen übergeführt, oder es vollzieht sich bei ihnen derselbe Austausch von einem H-Atom gegen ein N- und ein O-Atom, wie das bei sekundären Basen in der Regel der Fall ist. Das letztere findet statt, wenn in der primären Base RNH_2 R einen aromatischen Rest und nur selten, wenn R einen Fettrest bedeutet, die vollständige Eliminierung des N hingegen erfolgt bei der überwiegenden Mehrheit der nichtaromatischen Verbindungen.

Die durch Nitrosierung von primären Basen entstehenden Verbindungen von der Zusammensetzung $R \cdot N_2OH$ (die z. B. auch durch Reduktion der Nitramine $R \cdot N_2O_2H$ entstehen können) haben alle eine gemeinsame Eigenschaft: sie bilden Metallsalze (Diazotate), denen die Konstitution $R{-}N{=}N{-}OMe$ zukommt, und denen, da sie in Wasser keine merkliche Hydrolyse aufweisen, nicht allzu schwache Säuren zugrunde liegen müssen. Die Isolierung dieser sauren Wasserstoffverbindungen ist denn auch in vielen Fällen geglückt und ihre nähere Untersuchung hat gezeigt, daß man ihnen die den Salzen entsprechende Formel $R \cdot N{=}N{-}OH$ mit Recht zuerteilen kann: denn sie zeigen alle Reaktionen, die für hydroxylhaltige Körper charakteristisch sind. Die Stabilität dieser sauren Verbindungen ist aber eine verschiedene: die meisten existieren nur vorübergehend und wandeln sich mit großer Leichtigkeit (in freiem Zustande oder in Lösung) in die isomeren Formen $R \cdot NH \cdot NO$ um, welche keine Säuren mehr, sondern ähnlich den Nitrosoderivaten sekundärer Amine ganz schwache Basen sind, keine Hydroxylreaktionen mehr zeigen und die charakteristische Gelbfärbung besitzen; andere — weniger zahlreiche — hingegen sind so beständig, daß sie in die Nitrosoform überhaupt nicht übergehen. Es scheint, als würde die Hydroxylform dort bevorzugt, wo R einen stark negativen Charakter hat und als nehme mit Abnahme dieses negativen Charakters die Tendenz zum Übergang in die Nitrosoform zu.

Bei den aromatischen Diazotaten (und einigen anderen Derivaten des Diazokomplexes) begegnet man Isomerieerscheinungen, welche, als auf sterischer Grundlage beruhend, aufgefaßt werden:

$$\begin{array}{ccc} R-N & \quad & R-N \\ \| & & \| \\ N-OMe & & MeO-N \\ \text{Anti-Diazôtat} & & \text{Syn-Diazotat} \end{array}$$

und deren Auftreten die Klärung der Verhältnisse im Diazogebiet lange Zeit aufgehalten haben. (Bei den Hydroxylformen ist immer nur eine Modifikation und zwar die der Anti-Reihe beobachtet worden.) Vollständig verändert wird der Diazokomplex durch Einwirkung von Säuren: nach dem Schema

$$\begin{array}{ccccccc} R\cdot N & & & & R\cdot N-Ac & & R\cdot N-Ac \\ \| & + \begin{array}{c} Ac \\ | \\ H \end{array} & \longrightarrow & & | & \longrightarrow & \| \quad + H_2O \\ N\cdot OH & & & & H\cdot N\cdot OH & & N \end{array}$$

werden Verbindungen $R\cdot N_2\cdot Ac$ (Diazoniumsalze) gebildet, die ammoniumartigen Charakter besitzen und bereits auf S. 84 unter den Ammoniakderivaten erwähnt worden sind.

5. und 6. Nitrosohydroxylamine und Nitramine. Wenn man im Hydroxylamin ein am N befindliches Wasserstoffatom durch die NO-Gruppe oder wenn man im Ammoniak ein H-Atom durch die NO_2-Gruppe sich ersetzt denkt, so gelangt man zu zwei Verbindungen von derselben Zusammensetzung $N_2O_2H_2$, von denen die eine als Nitrosohydroxylamin $(NO)NH\cdot OH$, die andre als Nitramid $NO_2\cdot NH_2$ zu bezeichnen wäre. Von diesen Verbindungen ist im freien Zustand bloß die letztere bekannt (Nitrosohydroxylamin geht aller Wahrscheinlichkeit nach spontan in untersalpetrige Säure über), organische Derivate $R\cdot N(NO)\cdot OH$, $RN\cdot H\cdot NO_2$ und $R_2\cdot N\cdot NO_2$ kennt man hingegen von beiden.

Die Körper $R_2\cdot N\cdot NO_2$ bieten wenig allgemeines Interesse. Sie entstehen am einfachsten aus Säurederivaten sekundärer Basen (z. B. $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N(CH_3)_2$) durch Einwirkung von Salpetersäure (Franchimont und seine Schüler[973]) verhalten sich neutral und lassen — was vielleicht zu erwähnen ist — durch Einwirkung von Alkali bei höherer Temperatur ein Auseinandergehen der beiden N-Atome zu (ähnlich verhalten sich auch die monoalkylierten Nitramine siehe z. B. Thiele[974])). Interessanter gestalten sich die Verhältnisse bei den untereinander isomeren Nitrosohydroxylaminen und Nitraminen von der Zusammensetzung $R\cdot N_2O_2H$. Die Bildungsverhältnisse und das allgemeine Verhalten der ersteren sind so heterogener Natur, daß sich daraus keine eindeutige Konstitutionsformel für sie ableiten läßt.[975]) Die Verbindungen werden daher häufig kurz als Iso-Nitramine bezeichnet. Charakteristisch ist für sie aber eins: sie sind unter allen Umständen Verbindungen von wohldefiniertem saurem Charakter, Körper, die nicht etwa analog den Nitroverbindungen $R_2\cdot CH\cdot NO_2$ und Nitrosaminen $R\cdot NH\cdot NO$ je nach den äußeren Bedingungen (Lösungsmittel und Temperatur) die Neigung zum Übergang in eine mehr oder weniger saure, resp. beinahe neutrale Form zeigen, sondern sich in allen Lösungsmitteln wie ausgeprägte Säuren verhalten, deren Affinitätskonstante ähnlich wie bei allen echten Säuren sich nur wenig mit der Temperatur ändert (für $C_7H_7N(NO)OH$ beträgt z. B. K [aus der Leitfähigkeit berechnet] bei 0^0 $583\cdot 10^{-6}$, bei 25^0 $645\cdot 10^{-6}$) (Hantzsch[976])). Ganz anders liegen die Verhältnisse bei den isomeren Nitraminen $R\cdot N_2O_2H$. Die Bildungsverhältnisse dieser Körper weisen im allgemeinen auf die Formel $R\cdot NH\cdot NO_2$ hin. Mit dieser Formel stimmt aber nur ihr Verhalten in wenigen organischen Lösungsmitteln (vor allem in Benzol) überein (Hantzsch

und **Dollfuß**[977]): hier verhalten sie sich wie neutrale Verbindungen, denen z. B. die Fähigkeit zur Salzbildung mit NH_3 ganz abgeht. Löst man sie in Wasser, ja schon in Äther, so gehen sie partiell in salzbildende Formen über und zeigen eine deutliche Leitfähigkeit: nach Analogie mit den Nitrokörpern ist der Vorgang wohl durch die Gleichgewichtsgleichung

$$RNH\cdot NO_2 \rightleftarrows R\cdot N{=}N{\overset{\nearrow O}{-}}OH \rightleftarrows R\cdot N{=}N{\overset{\nearrow O}{-}}O' + H^{\cdot} \quad (I)$$

$$\left[\text{oder } R\cdot \overset{\diagup O \diagdown}{N - N} - OH \rightleftarrows R\cdot \overset{\diagup O \diagdown}{N - N} - O' + H^{\cdot}\right]$$

zu interpretieren und von der Hydroxylform leiten sich auch die von den Nitraminen strukturell verschiedenen Nitraminsalze ab, von denen sich die Mercurisalze durch Schwerlöslichkeit auszeichnen. Die Nitramine sind also wie die Nitrokörper und die meisten Nitrosamine Pseudosäuren und damit hängt es zusammen, daß ihre Stärke sich auch ganz erheblich mit der Temperatur ändert (**Baur**[978]); die Isolierung der wahren sauren Formen in reinem Zustande ist aber bei ihnen, im Gegensatz zu den soeben erwähnten analogen Verbindungen, bisher nicht geglückt. Die Stärke der Nitramine in wäßriger Lösung, die von der mehr oder weniger weitgehenden Verschiebung des Gleichgewichts I von links nach rechts abhängt, schwankt bei den einzelnen Klassen und scheint, was ja selbstverständlich ist, von der Negativität von R abzuhängen: so beträgt z. B. K bei 25^0 für $CH_3\cdot NH\cdot NO_2$ $7\cdot 10^{-7}$ und die Alkalisalze dieses Nitramins zeigen eine deutliche Hydrolyse; für $C_6H_5NH\cdot NO_2$ beträgt K $230\cdot 10^{-7}$, für $C_2H_5O\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ $4830\cdot 10^{-7}$, und $C_6H_5SO_2NH\cdot NO_2$ ist eine noch bedeutend stärkere Säure. Was die Verschiebung mit der Temperatur anbelangt, so beträgt z. B. für Nitroharnstoff $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NO_2$ K bei 0^0 $388\cdot 10^{7}$, bei 10^0 $555\cdot 10^{-7}$, bei 20^0 $700\cdot 10^{-7}$, und was endlich den Vergleich der isomeren Nitramine und Isonitramine betrifft, so steht z. B. dem oben angeführten Wert $230\cdot 10$ für K beim Phenylnitramin der Wert $50\cdot 10^{-7}$ bei Phenylisonitramin $C_6H_5N(NO)\cdot OH$ gegenüber [die Zahl ist für 0^0 ermittelt, dürfte aber bei 25^0 nicht allzu verschieden davon sein]. Bei der Esterifizierung liefern die Nitramine zweierlei Ester: solche, die sich von der hydroxylierten und solche, die sich von der nichthydroxylierten Form ableiten ($R\cdot R_1\cdot N\cdot NO_2$ und $R\cdot N\cdot N(:O)\cdot OR_1$). Auffallend ist, daß dieselbe tautomere Erscheinung sich auch bei den Isonitraminen beobachten läßt: neben den Verbindungen $R\cdot N(NO)\cdot OR_1$ kennt man auch isomere, die sich mit den ersteren zusammen bilden, R_1 gleichfalls am Sauerstoff gebunden enthalten und möglicherweise der Formel $R\cdot N(:O):NOR_1'$ entsprechen. Es scheint hier also, worauf auch die verschiedenen Bildungsweisen der Isonitramine hindeuten, die Umlagerungsfähigkeit der Gruppierung $-N(NO)\cdot OH$ in $-N(:O):NOH$ $\left[\text{resp. } -\overset{\diagup O \diagdown}{N \cdots N}-OH\right]$ und vice versa vorzuliegen, nur läßt sich hier der Vorgang elektrochemisch — im Gegensatz zu den Nitraminen — deshalb nicht verfolgen, weil beide Formen hydroxylhaltig sind und beide offenbar als Säuren fungieren müssen. [Wegen der eventuell zu berücksichtigenden räumlichen Isomerie bei den Nitraminen und Isonitraminen vgl. bei **Hantzsch**.]

Als Spezialfall der Nitramine sind die Nitrimine zu erwähnen (vgl. besonders **Scholl**[979]), welche der Formel $R{=}N\cdot NO_2$ entsprechen und gleich den eigentlichen Nitraminen Pseudosäuren sind: nur wird hier bei der Her-

stellung der sauren hydroxylhaltigen Form der Wasserstoff nicht dem N, sondern dem organischen Rest R entnommen, während gleichzeitig die R = N-Doppelbindung in den Rest R hineinwandert. Als substituierte Nitrosohydroxylamine sind endlich aller Wahrscheinlichkeit nach gewisse Körper aus der Klasse der Bisnitrosoverbindungen $R \cdot N_2O_2 \cdot R$ von besonders festem Gefüge des Restes N_2O_2 aufzufassen, aus denen durch Hydrolyse einfach substituierte Nitrosohydroxylamine $R \cdot N_2O_2H$ und auch untersalpetrige Säure erhalten werden können (vgl. S. 123).

Nitramid. Durch Abspaltung der Reste R in gewissen Nitraminen $NO_2 \cdot NR_2$ und $NO_2 \cdot NHR$ gelangt man, wie im Jahre 1895 Thiele und Lachmann[980]) gezeigt haben, zu einer Verbindung von der Zusammensetzung $N_2O_2H_2$, die aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution des Nitramids $NO_2 \cdot NH_2$ besitzt. Während substituierte Nitramine, in denen die Substituenten Kohlenwasserstoffreste sind, erst bei höherer Temperatur gespalten werden, dann aber so, daß die Bindung der beiden Stickstoffatome aufgehoben wird, findet, wenn die R Säurereste bedeuten, die Ablösung dieser Reste schon bei tieferer Temperatur und zwar unter Nitramidbildung statt

$$\begin{matrix} RNHNO_2 \\ R_2NO_2 \end{matrix} \longrightarrow H_2N \cdot NO_2;$$

so liefert z. B. die Imidosulfonsäure $HN(SO_3H)_2$ durch Nitrierung und Zersetzung der primär wahrscheinlich entstehenden Nitroverbindung $NO_2 \cdot N(SO_3H)_2$ kleine Mengen Nitramid, so läßt sich das Nitrourethan $NO_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ und zwar in besserer Ausbeute in Nitramid verwandeln.

Die Darstellung des Nitramids aus dem Nitrierungsprodukt des Urethans verläuft in zwei Phasen: in der ersten wird das Kaliumsalz der (in freiem Zustand nicht isolierten) Nitrocarbaminsäure ($NO_2 \cdot NH \cdot CO_2H$) gebildet, in der zweiten aus dieser letzteren Kohlensäure abgespalten.

Nitrourethanammonium (25 g, bereitet aus Ammoniak und ätherischer Nitrourethanlösung) wird in 100 ccm Wasser von 0° gelöst, mit 750 ccm einer 25%igen Lösung von Kali in Methylalkohol unter Umrühren versetzt das sich abscheidende nitrocarbaminsaure Salz nach einstündigem Stehen abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Die Spaltung des Salzes, die man mit Rücksicht auf die Unbeständigkeit des Nitramids in alkalischer Lösung zweckmäßiger mit Hilfe von Säuren vor sich gehen läßt, geschieht, indem man das Salz (25 g) in ein Gemisch von konz. H_2SO_4 (25 g) und Eis (200 g) portionsweise einträgt; die Lösung wird mit Ammonsulfat gesättigt, mit Äther wiederholt extrahiert, der Äther durch einen trockenen Luftstrom verjagt und das Nitramid in wenig Äther gelöst und mit Ligroin gefällt (Ausbeute 6 bis 7,5 g). Es kristallisiert (aus Ligroin) in weißen glänzenden Kristallen, ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton, schwieriger in Benzol, fast gar nicht in Ligroin. Es schmilzt unter fast momentaner Zersetzung bei 72°—75° und verpufft schwach bei raschem Erhitzen.

Das Molekulargewicht des Nitramids (in wäßriger Lösung) wurde von Hantzsch und Kaufmann[981]) entsprechend der Formel $N_2O_2H_2$ zu 61 gefunden; die wäßrige Lösung reagiert schwach sauer, die Dissoziation ist aber, wie die folgenden Leitfähigkeitswerte (Baur[982])) zeigen — und in Übereinstimmung mit dem für das Molekulargewicht ermittelten Werte —, eine nur geringe:

v	Λ	v	Λ
1,941	0,5265	14,580	0,7015
1,977	0,5380	26,765	0,8475
8,052	0,5995	63,105	1,126.

Das Eigentümliche und äußerst Charakteristische in dem Verhalten des Nitramids ist seine Empfindlichkeit gegen Alkalien: während es über Schwefelsäure monatelang haltbar ist, während sich seine wäßrige Lösung nur langsam zersetzt, tritt bei Gegenwart von freiem Alkali, von Ammoniak, von Carbonaten, ja sogar von Borax und Natriumacetat eine augenblickliche Zersetzung ein, als deren wesentlichste Produkte Stickoxydul und Wasser erscheinen. Aus diesem Grunde war es weder möglich, das Ammoniaksalz, das sich in ätherischer Lösung darstellen läßt, rein zu isolieren, noch die Alkalisalze zu fassen. Das einzige Metallderivat, welches isoliert werden konnte, ist das Mercurisalz N_2O_2Hg, welches durch Fällen der wäßrigen Nitramidlösung mit Mercurinitrat bei 0° in Form eines schwerlöslichen schleimigen Niederschlags gebildet wird; es zersetzt sich übrigens schon teilweise beim Auswaschen und Trocknen und verpufft beim gelinden Erhitzen.

Durch Methylierung (mit Hilfe von Diazomethan) wird aus dem Nitramid das Dimethylnitramin $(CH_3)_2N \cdot NO_2$ gebildet, bei der Reduktion entsteht in geringer Ausbeute Hydrazin.

Was die Konstitution des Nitramids anbelangt, so faßt es Hantzsch[983] als ein durch Atomwanderung entstandenes Stereoisomeres der untersalpetrigen Säure und zwar in der Syn-Konfiguration auf:

$$\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ NH_2 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \diagup OH \\ N=O \\ \| \\ NH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N-OH \\ |\diagdown \\ |\ O \\ |\diagup \\ N-H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N-OH \\ \vdots\ \diagup\!\!\diagup O \\ N-H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} N-OH \\ \| \\ N-OH \end{matrix},$$

während Thiele die Formeln eines Nitramids oder Salpetersäureimids $HN=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ -OH\end{matrix}$ für wahrscheinlicher hält. Es scheint, als verdienten die Formeln Thieles den Vorzug, wenn man bedenkt, daß eine Verbindung von der Formel $H_2 \cdot N \cdot N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagdown O\end{matrix}$ $\left(\text{resp. } H_2N \cdot N\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix}\right)$ nur eine geringe Tendenz zur intramolekularen Abspaltung von N_2O zeigen dürfte, während bei einer Verbindung $HN=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ -OH\end{matrix}$ $\left(\text{resp. } HN\overset{\diagup O \diagdown}{-\!\!-\!\!-}N-OH\right)$ eine solche Abspaltung viel eher zu erwarten ist. Das an sich beständige Nitramid besitzt daher wohl in festem Zustand die auch aus seiner Bildung sich ergebende Formel eines nitrierten Ammoniaks im Einklang mit der Konstitution aller monoaciden Ammoniakderivate (vgl. S. 89 und 101), in wäßriger Lösung isomerisiert es sich — entsprechend dem Verhalten der alkylierten Nitramine — zum Teil in die Hydroxylform $HN:NO_2H$, — der Umfang dieser Isomerisation kann aber entsprechend der geringen Dissoziation auch nur ein geringer sein — und in dieser Form erleidet es dann eine langsame Zersetzung. Bei Gegenwart von OH'-Ionen muß die Verschiebung des Gleichgewichts von links nach rechts in der Gleichung

$$H_2N \cdot NO_2 \longrightarrow HN=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ -OH\end{matrix} \longrightarrow HN=N\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O \\ -O'\end{matrix} + H^{\cdot}$$

eine sehr weitgehende werden und damit sind auch die Bedingungen für eine sehr schnell verlaufende Zersetzung in alkalischer Lösung gegeben. Das Mercurisalz dürfte wohl zu den Quecksilber-Stickstoffsalzen zu rechnen sein.

Untersalpetrige Säure, $N_2O_2H_2$. Im Jahre 1871 wurde von Divers[984]) durch Reduktion von Natriumnitrat eine mit dem Nitramid isomere Verbindung von saurem Charakter erhalten, für welche der Name untersalpetrige Säure eingeführt wurde. Schon vor Divers waren einige Forscher, vor allem Maumené[985]), einem durch Reduktion von Nitraten resp. Nitriten entstehenden sauren Körper von der wahrscheinlichen Zusammensetzung NOH auf die Spur gekommen, es war aber nicht gelungen, ihn rein zu isolieren. Auch lange Zeit noch nach der Entdeckung durch Divers kannte man die untersalpetrige Säure nur in Lösung, in Form von Salzen und in Form des Diäthylesters, aus dem die Molekulargröße der Säure abgeleitet werden konnte, und erst in den letzten Jahren ist es gelungen, die Säure als solche in festem Zustande zu isolieren.

Die Konstitution der untersalpetrigen Säure entspricht mit sehr großer Wahrscheinlichkeit der Formel HON$=$NOH und sie ist demnach, bei der Nichtexistenz des Diimids HN$=$NH wohl als einfachster Vertreter der zahlreichen Körper mit dem Azokomplex N$=$N anzusehen.

Außer durch Reduktion sauerstoffreicherer Verbindungen des Stickstoffs kann die untersalpetrige Säure im allgemeinen noch auf vier verschiedenen Wegen gebildet werden: durch Oxydation sauerstoffärmerer N-Verbindungen, durch Kondensation von Hydroxylamin mit salpetriger Säure, durch Polymerisation des Nitroxyls und endlich an Stelle des unbekannten Nitrosohydroxylamins durch Spaltung gewisser substituierter Nitrosohydroxylamine.

1. Die vielleicht durchsichtigste Bildungsweise, aus welcher auch die Konstitution der Säure am klarsten hervorgeht. ist die Kondensation von Hydroxylamin mit salpetriger Säure

$$OH \cdot NH_2 + ONOH \longrightarrow HON:NOH + H_2O,$$

die sich aber wegen der schlechten Ausbeuten nicht besonders als Darstellungsverfahren eignet. Die Kondensation läßt sich sowohl mit Hydroxylaminsalzen und Salzen der salpetrigen Säure — Hydroxylaminsulfat und Natriumnitrit, oder Hydroxylaminchlorhydrat und Silbernitrit — in wäßriger Lösung (Wislicenus[986]), Paal[987]), Thum[988]), Kretschmer[989])), als auch mit freiem Hydroxylamin und Stickstofftrioxyd in methylalkoholischer Lösung durchführen (Kaufmann[990])).

2. Ebensowenig praktische Bedeutung besitzt die Oxydation des Hydroxylamins zur untersalpetrigen Säure, die nach Thum (l. c.) mit Hilfe von Metalloxyden (CuO, Ag_2O, HgO) mit einer Ausbeute von ca. 5 Proz. der Theorie (Hantzsch und Kaufmann[991])) erfolgt. Nach Kolotow[992]) soll sich untersalpetrige Säure auch bei der Einwirkung von Natriumhypobromit auf Hydroxylamin bilden.

3. Durch Reduktion lassen sich Stickoxyd (vgl. dieses), Salpetersäure und noch besser salpetrige Säure (in Form ihrer Kalium- oder Natriumsalze) in untersalpetrige Säure überführen (Divers[993]), Zorn[994]), Jackson[995]), Tanatar[996]), Hantzsch und Kaufmann, l. c.), wobei sich als bestes Reduktionsmittel verdünntes flüssiges Alkaliamalgam erwiesen hat (man kann auch die betreffenden alkalischen Salzlösungen mit Quecksilber als Kathode elektrolysieren, Zorn[997])): nach Hantzsch und Kaufmann und nach Divers ist es vorteilhaft, mit dem Amalgam bei niedriger Temperatur zu reduzieren, das Nitrit gegenüber dem naszenten Wasserstoff in Überschuß zu haben und wegen der größeren Beständigkeit der untersalpetrigen Säure in alkalischer Lösung einen Überschuß von Alkali anzuwenden. Nach beendeter Reduktion

wird mit Salpetersäure nahezu neutralisiert, das bei der Reduktion mitentstandene H_2NOH mit HgO zerstört und aus der vollends mit HNO_3 neutralisierten Flüssigkeit die untersalpetrige Säure durch $AgNO_3$ als gelbes Silbersalz ausgefällt; oder auch, man zerstört das Hydroxylamin durch fortgesetzte Behandlung mit Natriumamalgam, entfernt das Ammoniak durch Aufbewahren der Lösung im Vakuum über Schwefelsäure und fällt entweder das Silbersalz oder — nach Konzentration der Lösung — durch Zusatz von Alkohol das Natriumsalz (Ausbeute 14 Proz., Divers) [frühere Angaben, wonach aus Natriumnitrit untersalpetrige Säure durch Reduktion mit Aluminiumamalgam, mit Eisenhydroxydul, oder durch Schmelzen mit Eisenfeile entstehen soll, haben neuerdings keine Bestätigung gefunden].

Es ist möglich, daß die Bildung der untersalpetrigen Säure aus Nitriten auf einer Vereinigung der primär durch Sauerstoffentziehung gebildeten Reste $>$NOMe beruht (vgl. S. 146). Sie würde sich dann in gewissem Grade anschließen an

4. diejenigen Methoden, nach welchen durch alkalische Spaltung gewisser Oxyamidoverbindungen (vgl. diese) Nitroxyl NOH in Freiheit gesetzt wird und sich zu untersalpetriger Säure polymerisiert. Man kann die Reaktion sowohl mit der Hydroxylaminsulfosäure $OH \cdot NH \cdot SO_3H$ (Divers und Haga[998]), als auch mit der Benzolsulfhydroxamsäure $OH \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ (Piloty[999]) und endlich der Nitrohydroxylaminsäure $HON = NO_2H$ (vgl. diese) durchführen; sie gestaltet sich für die erste dieser drei Säuren insofern recht bequem, als man das aus Natriumnitrit und schwefliger Säure leicht zugängliche Oximidosulfonat $HO \cdot N(SO_3Na)_2$ als Ausgangsmaterial verwenden kann: man hydrolysiert es in Oxyamidosulfonat und saures Sulfat, macht stark alkalisch, läßt längere Zeit stehen oder erwärmt kurze Zeit (Kirschner[1000]), verdünnt mit Wasser und fällt das Silberhyponitrit (Ausbeute 60 Proz.).

5. Versucht man aus substituierten Nitrosohydroxylaminen die substituierenden Reste abzuspalten, so erhält man infolge spontaner Isomerisation des Nitrosohydroxylamins untersalpetrige Säure (Hantzsch und Sauer[1001]), Wieland[519]), z. B.

$$(CH_3)_2N \cdot CO \cdot N(NO)OH + KOH = NH(CH_3)_2 + CO_2 + HON:NOK.$$

Von den anderen Bildungsweisen der untersalpetrigen Säure möge noch erwähnt werden, daß sie sich durch Hydrolyse der aus Stickoxyd und schwefligsauren Salzen entstehenden sogenannten Stickoxydalkalisulfite bildet, eine Reaktion, die für die Deutung der Konstitution dieser Salze (vgl. diese) von Wichtigkeit ist, daß sie beim Einleiten von Stickoxyd in alkalische Zinnoxydullösungen entsteht (Divers und Haga[1002]), was vielleicht auf der Zersetzung einer primär entstandenen Stickoxydverbindung beruht, und daß endlich Lösungen von Metallen in flüssigem Ammoniak durch NO in Hyponitrite übergeführt werden können (vgl. S. 80).

Im Gegensatz zu diesen verschiedenartigen Bildungsweisen ist es bis jetzt nicht möglich gewesen, die untersalpetrige Säure aus ihrem Anhydrid (dem Stickoxydul) und Alkalihydroxyd oder aus Stickoxyd und Alkalimetall (als Amalgam angewandt) aufzubauen (Hantzsch und Kaufmann, l. c.).

Zur Darstellung der Säure selbst reinigt man das auf einem der beschriebenen Wege dargestellte Silbersalz — durch Lösen in kalter Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak oder, da hierbei manchmal etwas Ammoniak (resp. NH_4-Nitrat) mitgerissen wird (Hantzsch und Sauer, l. c.), durch Lösen in Schwefelsäure und Ausfällen mit Natriumcarbonat (Divers, l. c.),

trocknet es und zersetzt mit Säuren. In wäßriger Lösung kann man Phosphorsäure (van der Plaats[1003]), Schwefelwasserstoff oder besser Salzsäure verwenden; in ätherischer Lösung benutzt man Chlorwasserstoff (Tanatar[1004]), Hantzsch und Kaufmann, l. c.): man setzt zu ätherischer HCl das Silberhyponitrit portionsweise zu, bis keine freie HCl mehr nachzuweisen ist, filtriert und läßt im Exsikkator unter Fernhaltung von Feuchtigkeit und sauren Dämpfen verdunsten. Man erhält so die untersalpetrige Säure in Form von weißen Kristallblättchen, die außerordentlich explosiv sind und sich beim Reiben, bei Berührung mit festem Kalihydrat, bei Gegenwart von sauren Dämpfen, zuweilen auch ohne äußere Veranlassung zersetzen. Diese leichte Zersetzbarkeit ist auch der Grund, weshalb die früheren Versuche, die freie Säure aus dem Silbersalz und Schwefelwasserstoff zu erhalten (Thum, l. c.), nicht zum Ziele führten.

Die untersalpetrige Säure löst sich äußerst leicht in Wasser, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Ligroin. Sie ist in wäßriger Lösung, wie die Molekulargewichtsbestimmungen von Hantzsch und Sauer gezeigt haben, wenig dissoziiert (in $^1/_8$ normaler Lösung wurde aus der Gefrierpunktserniedrigung das Molekulargewicht $= 59$ statt 62 für $N_2O_2H_2$ gefunden) und entsprechend ist auch die Leitfähigkeit ihrer wäßrigen Lösungen, wenn auch etwas größer wie die des Nitramids, so doch recht gering; bei 0^0 und $v = 64$ wurde Λ zu ungefähr 3 bestimmt, so daß der Stärke nach die untersalpetrige Säure der Kohlensäure nahe kommt. Wie diese wird sie durch ein Molekül Alkali neutralisiert (Rotfärbung von Phenolphtalein) und ihr Binatriumsalz ist weitgehend in wäßriger Lösung hydrolysiert, wie man aus dessen verhältnismäßig guter Leitfähigkeit ($\Lambda =$ ca. 112 bei $v = 64$ und 0^0) schließen kann.

In wäßriger Lösung ist die Säure bedeutend beständiger als im freien Zustand, zersetzt sich aber doch allmählich. Schneller findet die Zersetzung bei Gegenwart von Säuren oder von wenig Alkali statt, und als Hauptprodukt der Zersetzung tritt Stickoxydul auf; dem entspricht auch, daß bei manchen Umsetzungen und Reaktionen, bei welchen man die Bildung der untersalpetrigen Säure erwarten sollte, z. B. bei der Zersetzung gewisser Nitroverbindungen (Nef[1005]), Hantzsch und Veit[1006])), lediglich eine Stickoxydulentwicklung sich wahrnehmen läßt und daher kommt es auch, daß bei fast allen Darstellungsweisen ein Teil der Säure durch N_2O-Bildung verloren geht. Zu bemerken ist (vgl. auch bei N_2O), daß diese Anhydrisierung der untersalpetrigen Säure zum Unterschied von den meisten anderen Säuren ein nicht reversibler Vorgang ist, daß also das Gleichgewicht

$$N_2O + H_2O \rightleftarrows N_2O_2H_2$$

stets ganz extrem zugunsten der linken Seite liegt und das Stickstoffoxydul nur mehr formal als Anhydrid der untersalpetrigen Säure aufzufassen ist. In untergeordneter Menge treten bei der Zersetzung der untersalpetrigen Säure salpetrige Säure und Salpetersäure auf, und daher zeigen ihre wäßrigen Lösungen nach einigem Stehen die Reaktionen der NO_2H und NO_3H (Jod-, Ferrosalz-, Diphenylamin-Reaktion), während sie es in frisch bereitetem Zustande nicht tun. Eine hydrolytische Spaltung der untersalpetrigen Säure in Hydroxylamin und salpetrige Säure — die eine Umkehrung ihrer Synthese nach der Bildungsweise 1 bedeuten würde — hat sich bis jetzt nicht nachweisen lassen; möglicherweise ist aber das Auftreten der sauerstoffreicheren N-Säuren

auf eine primäre Dissoziation in Nitroxyl und Oxydation dieses letzteren zurückzuführen.

Gegen Reduktionsmittel ist die untersalpetrige Säure im allgemeinen beständig: durch Natriumamalgam wird sie nicht reduziert (Divers, l. c.); mit Natriumbisulfit dagegen entsteht nach v. Brackel[1007]) Hydrazin. Durch Kaliumpermanganat und durch Brom findet leicht Oxydation zu Salpetersäure statt. Die Bildungswärme der untersalpetrigen Säure wurde von Berthelot[1008]) durch Oxydation des Calciumsalzes bestimmt. Es ist

$$2N + O + aq = N_2O_2H_2aq - 57400 \text{ cal.}$$

Salze der untersalpetrigen Säure. Die untersalpetrige Säure bildet zwei Reihen von Salzen: neutrale $N_2O_2Me^I_2$ und saure $N_2O_2Me^IH$; von den letzteren, die außerordentlich zersetzlich sind, wurde nur das Ammoniumsalz rein isoliert (Hantzsch und Sauer), die Existenz des Barium- und Natriumsalzes ließ sich nur in Lösung konstatieren. Die neutralen Salze sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser, entsprechend der geringen Elektroaffinität ihres Anions, schwer löslich und werden daher am einfachsten durch Fällen einer Natriumhyponitritlösung mit der betreffenden Metallsalzlösung erhalten.

Ester der untersalpetrigen Säure entstehen aus Silberhyponitrit und Jodalkylen. Neben dem schon frühzeitig von Zorn[1009]) dargestellten Äthylester ist noch der in neuerer Zeit von Hantzsch und Kaufmann (l. c.) dargestellte Benzylester bekannt. Der erstere ist ein gelbes Öl, der letztere ein leicht schmelzender fester Körper; die Verbindungen besitzen die der Formel RON:NOR entsprechende Molekulargröße und sind leicht zersetzlich resp. explosiv.

Zur Konstitution der untersalpetrigen Säure. Daß die untersalpetrige Säure die Konstitution eines Azokörpers besitzt, erscheint in Anbetracht ihrer Bildung und ihrer Umsetzungen als sehr wahrscheinlich. Hantzsch, welcher auch dem Nitramid dieselbe Strukturformel eines dihydroxylierten Azokörpers erteilt, führt die Verschiedenheit der beiden auf räumliche Ursachen zurück, und zwar sieht er in der untersalpetrigen Säure einen Repräsentanten der Anti-, in dem Nitramid einen Repräsentanten der Syn-Reihe (vgl. S. 195). Falls — wie es wahrscheinlich ist — das Nitramid ein Strukturisomeres der untersalpetrigen Säure darstellt, ist es natürlich überflüssig, ja wohl unmöglich, ihr eine bestimmte räumliche Konfiguration zu erteilen.

Stickoxydschweflige Säure. (Nitrosohydroxylaminsulfosäure.) Die in freiem Zustande unbekannte stickoxydschweflige Säure ist wohl die älteste unter allen Schwefel und Stickstoff enthaltenden Säuren des Stickstoffs. Leitet man Stickoxyd in alkalische Lösungen von Alkalisulfiten, so entstehen, wie schon Davy[1010]) und später genauer Pelouze[1011]) feststellten, Salze, welche ihrer Zusammensetzung nach durch direkte Vereinigung der Elemente des Stickoxyds und des Alkalisulfits zustande kommen (z. B. $2NO \cdot K_2SO_3$). Diese Salze zeigen ein in mancher Hinsicht eigentümliches Verhalten und es ist bis auf den heutigen Tag trotz zahlreicher Arbeiten, die man namentlich Raschig[1012]), Divers (zum Teil in Gemeinschaft mit Haga[1013])) und Hantzsch[1014]) verdankt, nicht gelungen, einen ganz klaren Einblick in den Bildungsprozeß und die Umwandlungen der Stickoxydsulfite, oder wie man sie auch nennt, Nitrosohydroxylaminsulfonate zu gewinnen.

Am leichtesten zugänglich ist das Kaliumsalz: es scheidet sich beim

Sättigen einer überschüssiges Alkali enthaltenden Lösung von Kaliumsulfit mit Stickoxydgas in schönen glänzenden Kristallen, in der Regel rein, aus. Beim Umkristallisieren aus heißem Wasser (bei 14,5⁰ lösen 100 Teile Wasser etwa 12 Teile Salz) erleidet man wegen der Zersetzlichkeit des Salzes erhebliche Verluste. Das Salz ist nur im trockenen Zustande haltbar, an feuchter Luft zersetzt es sich langsam unter Bildung von schwefelsaurem Salz. Erwärmt man es, so zerfällt es über 100⁰ vollständig, indem einesteils NO und K_2SO_3, andernteils N_2O und K_2SO_4 gebildet werden. Ob es sich um eine reversible Umwandlung handelt, bleibt festzustellen. In Wasser löst es sich meist mit neutraler Reaktion, die aber bald in alkalische umschlägt, zugleich wird neben schwefelsaurem Kalium Stickoxydul gebildet, welches unter Aufbrausen entweicht. In alkalischer Lösung ist das Salz haltbarer. Die frühere Annahme der Existenz zweier isomerer Kaliumsalze der Nitrosohydroxylaminsulfosäure (Raschig, Hantzsch) wurde von Divers (l. c.) widerlegt.

Schwieriger zugänglich wie das Kaliumsalz sind: das Natriumsalz, welches infolge seiner größeren Löslichkeit durch Konzentration seiner Lösung im Vakuum dargestellt werden muß und im Gegensatz zum Kaliumsalz in wäßriger Lösung in NO und Na_2SO_3 zerfällt, und das Ammoniumsalz, welches unbeständiger als das Kaliumsalz ist.

Aus dem Kaliumsalz können mit Hilfe von Metallsalzen einige Doppelsalze gewonnen werden: das Bariumkaliumsalz $(N_2O_2 \cdot SO_3K)_2Ba$, ein sandiges, nur in viel Wasser lösliches Pulver, das Silberkaliumsalz $N_2O_2 \cdot SO_3K \cdot Ag$, weißer, in Wasser auch schwer löslicher Niederschlag, der sich beim Erhitzen im trockenen Zustande zum Unterschied vom Kaliumsalz ausschließlich in NO und $AgSO_3K$ zersetzt. Zink- und Bleisalze geben mit Stickoxydkaliumsulfit weiße Fällungen, Mercuronitrat und Kupferacetat oder -sulfat führen hingegen schon in der Kälte eine Zersetzung herbei.

Gegen Kaliumpermanganat sind die stickoxydschwefligsauren Salze beständig, durch Reduktion mit Natriumamalgam (unter Ausschluß der Luft) liefert das Kaliumsalz eine Reihe von Körpern. Einerseits (zu einem Drittel) Kaliumhyponitrit und Sulfit

$$N_2O_2 \cdot SO_3K_2 + Na_2 = N_2O_2Na_2 + SO_3K_2,$$

andererseits (zu einem Sechstel) Hydrazin und Sulfat:

$$N_2O_2 \cdot SO_3K_2 + 6Na + 5H_2O = NH_2 \cdot NH_2 + KO \cdot SO_3K + 6NaOH$$

und endlich (zur Hälfte) amidosulfonsaures Kalium (Divers; vgl. auch Duden[1015])).

Die Konstitution der stickoxydschwefligsauren Salze ist in verschiedener Weise gedeutet worden: nach Raschig sind es Derivate des Nitrosohydroxylamins: $KO \cdot \overset{\displaystyle NO}{\overset{|}{N}} - SO_3K$, nach Hantzsch enthalten sie einen Azoxyring $O\langle\begin{matrix} N-OK \\ N-SO_3K \end{matrix}$, nach Divers endlich findet sich in ihnen keine Schwefelstickstoffbindung vor, sondern sie kommen durch anhydridartige Verknüpfung der untersalpetrigen und schwefligen Säure zustande: $KON:N \cdot O \cdot SO_3K$.

Die Zersetzungserscheinungen der Salze lassen sich mit allen drei Formeln in Einklang bringen, auch ihre Beständigkeit gegen Alkali spricht nicht, wie es auf den ersten Blick scheinen könnte, gegen die Formel von Divers,

da ja auch das Kaliumhydroxylamintrisulfonat $KSO_3-O-N(SO_3K)_2$ sich gegen Alkali resistent erweist. Das Verhalten bei der Reduktion, namentlich die Bildung der Amidosulfosäure, läßt sich zwar in ungezwungenerer Weise durch Raschigs und Hantzschs Formeln erklären, wogegen aber die Formel von Divers außerordentlich durch die mit Alkohol sich abspielende Reaktion gestützt wird: es wird hierbei unter vorübergehender Bildung von Hyponitrit (welches sich alsbald unter Stickoxydulbildung zersetzt) äthylschwefelsaures Salz gebildet, was bloß nach der Gleichung

$$KON:N\cdot O\cdot SO_3K + HOC_2H_5 = KON:NOH + C_2H_5O\cdot SO_3K$$

plausibel erscheint. Man kann demnach vorläufig an der Formel von Divers, als der wahrscheinlichsten, festhalten.

Stickoxydul. Die sauerstoffärmste Verbindung des Stickstoffs N_2O, welche formal als Anhydrid der untersalpetrigen Säure betrachtet werden kann, lernte man lange vor der Säure selbst kennen. Priestley, dem man auch die nähere Bekanntschaft mit der nächst höheren Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, dem Stickoxyd, verdankt, war es, der zuerst das Stickoxydul und zwar aus dem Stickoxyd durch Einwirkung feuchter Eisenfeile darstellte. Die genaue Zusammensetzung des Gases blieb ihm ebenso verborgen, wie die Zusammensetzung des Stickoxyds, und erst nachdem Deimann, Troostwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh in den 90er Jahren des 18. Jahrhunderts festgestellt hatten, daß es eine niedrigere Sauerstoffverbindung des Stickstoffs als das Stickoxyd ist, stellte Davy im Jahre 1800 seine Zusammensetzung fest.

Das Stickoxydul wird nach drei verschiedenen Methoden gebildet: es entsteht durch Zerfall der untersalpetrigen Säure und des Nitramids, kann also erstens auf allen den Wegen erhalten werden, die zur Bildung dieser Verbindungen führen; es entsteht zweitens durch Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs — des Stickoxyds, der salpetrigen und der Salpetersäure — und drittens wird es durch Zerfall des Ammoniumnitrats (vgl. dieses) und des Hydroxylaminnitrits gebildet. Dagegen ist es — im Gegensatz zu den anderen Oxyden des Stickstoffs — bisher nicht möglich gewesen, die Synthese des Stickoxyduls aus Sauerstoff und Stickstoff zu bewerkstelligen.

Die Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zum Stickoxydul gelingt in sehr mannigfacher Weise: Stickoxyd wird nicht nur von feuchten Eisenspänen, sondern auch durch Zinkspäne, Ferrosulfat, Schwefelwasserstoff und Sulfide, Zinnchlorür (Gay-Lussac[1016]), schweflige Säure bei Gegenwart von Platinschwarz (Kuhlmann[1017]) reduziert; Nitrite resp. salpetrige Säure liefern Stickoxydul bei der Einwirkung von schwefliger Säure (Weber[1018]), vgl. auch S. 124) von Natriumamalgam, von Zinnchlorür (O. v. Dumreicher[1019]), Salpetersäure endlich, bei der Einwirkung von schwefliger Säure, einer Reihe von Metallen, wie Zn, Sn, Fe, Cu (vgl. auch bei NO) (Millon[1020]), von Zinnchlorür; durch Reduktion gehen endlich Nitrate bei der Fäulnis oder Milchsäuregärung in N_2O über (Schlösing[1021]).

Von diesen Reduktionsprozessen besitzen eine praktische Bedeutung eigentlich bloß zwei: die Reduktion der Salpetersäure durch Zinnchlorür (Gay-Lussac[1022]), welche in der Weise bewerkstelligt wird, daß man in eine auf dem Wasserbade erwärmte salzsaure Lösung von Zinnchlorür Salpeter einträgt, oder auch ein Gemenge von 10 Teilen HCl (spez. Gew. 1,21), 0,9 Teilen HNO_3 (spez. Gew. 1,38), 5 Teilen krist. $SnCl_2$ kocht

$$2HNO_3 + 4SnCl_2 + 8HCl = 4SnCl_4 + 5H_2O + N_2O$$

und zweitens die Reduktion durch Zink, wobei der Salpetersäure zweckmäßig Schwefelsäure zugesetzt wird (Schiff[1023]). Auf einem Reduktionsprozeß beruht endlich auch die kürzlich von Francke[1024]) beschriebene Bildung von N_2O aus salpetriger Säure und Hydrazin, welche scheinbar recht glatt nach der Gleichung $N_2H_4 + HNO_2 = NH_3 + N_2O + H_2O$ aufeinander reagieren.

Was die Darstellung des Stickoxyduls aus dem Ammoniumnitrat anbelangt, so kann hierzu sowohl das reine Salz, als auch ein Gemenge irgendeines Nitrats mit irgendeinem Ammoniumsalz gewählt werden; nur muß auf dreierlei geachtet werden: erstens, die Temperatur darf nicht zu hoch gesteigert werden, weil die Zersetzung, die bei 170° beginnt und exotherm ist, bei Anwendung größerer Mengen bei höherer Temperatur explosionsartig verlaufen kann (Smith[1025]); zweitens, es dürfen keine organischen Substanzen beigemengt sein, da das Gas sonst durch das schwer zu entfernende Kohlenoxyd verunreinigt sein kann, und drittens, es darf nicht Salmiak genommen werden, da sonst viel Chlor und nur wenig Stickoxydul entsteht (Soubeiran[1026]), Pleischl[1027])). Wenig eignen sich auch von Nitraten das Bariumnitrat, von Ammonsalzen das Phosphat und Oxalat. Sehr günstige Resultate erhält man dagegen, wenn man Natriumnitrat und Ammoniumsulfat in äquivalenter Menge verwendet (Smith, l. c., Thilo[1028])); sie liefern N_2O in einer Ausbeute von 86 Proz. und zwar erhält man schon bei schnellem Anwärmen auf 240° einen regelmäßigen, aber ruhigen Strom von Stickoxydul.

Auch aus Ammoniumnitrit kann man nach Mai[1029]) Stickoxydul erhalten. wenn man es mit Glyzerin vermischt und erwärmt.

Reines N_2O erhält man nach der von L. Pollak[1030]) modifizierten Methode von V. Meyer[1031]), wenn man Natriumnitritlösung zu einer gekühlten konzentrierten Hydroxylaminchlorhydratlösung zufließen läßt, und durch Waschen mit Ferrosulfatlösung vom mitentstandenen NO befreit. Die Reakion ist aufzufassen gemäß der Formel: $NH_3OHNO_2 = N_2O + 2H_2O$. Auch das weiter unten beschriebene Hydrat des Stickoxyduls liefert absolut reines Gas.

Bei der Fabrikation im großen (vgl. z. B. Thilo[1028])) wird das — meist aus Ammonnitrat dargestellte — Stickoxydul gewaschen und dann komprimiert.

Eigenschaften. Das Stickoxydul stellt ein farbloses Gas von schwachem angenehm süßlichem Geruch und Geschmack dar. Seine Gasdichte beträgt nach neueren Bestimmungen (die älteren von Berthelot, Dalton, Dumreicher haben keine stimmenden Werte ergeben) auf Luft bezogen: 1,5297 (Lord Rayleigh[1032])), 1,5301 (Leduc[1033])). In Übereinstimmung hiermit fanden Guye und Pintza[1034]) das Gewicht von 1 Liter N_2O zu 1,9774 [nach Rayleigh ergibt sich 1,9777, nach Leduc 1,9780]; nach O. v. Dumreicher[1035]) zeigt das Stickoxydul erst bei 100° normale Dichte (1,52336). Wie bei allen leicht kompressiblen Gasen ist der Temperaturkoeffizient etwas größer als bei inkoerziblen. Er beträgt nach Jolly[1036]) 0,0037067. Auch folgt das Gas, außer bei ganz kleinen Drucken, nicht genau dem Boyleschen Gesetz (Rayleigh[1037])): Die Volume bei 75 mm und 150 mm verhalten sich nicht wie 2:1, sondern wie 2·1,00066:1, bei $^1/_2$ Atm. und 1 Atm. (11°) wie 2·1,00327:1, und bei 1 und 2 Atm. wie 2·1,00651:1 (Regnault). Der Reibungskoeffizient ist nach v. Obermeyer[1038]) bei —21,5° 0,0001249, bei 53,6° 0,0001606, bei 100,3° 0,0001829, nach Wüllner[1039]) bei 0° 0,0001353, bei 100° 0,0001815. Der Brechungsindex beträgt 1,000503 resp. 1,00507 für weißes, 1,00516 für Na-Licht[1040]), B in der Cauchyschen Dispersionsformel $[n = a(1 + B/\lambda^2)]$ ergibt sich zu 0,0127 (Mascart[1041])), die magnetische

Drehung der Polarisationsebene beträgt 16,02 (Becquerel[1042]). Die Schallgeschwindigkeit verhält sich zu der von Wasserstoff wie 1 : 4,7 (Kundt[1043]). Die spezifische Wärme bei konstantem Volum ist nach Wüllner (l. c.) bei 0° 0,15130, bei 100° 0,17384, bei konstantem Druck nach Wiedemann[1044]) bei 0° 0,1983, bei 100° 0,2212, bei 200° 0,2442, das Verhältnis c_p/c_v bei 0° 1,3106, bei 100° 1,27238. Die Wärmeleitfähigkeit ist bei 0° 0,0000350, bei 100° 0,0000506, das Verhältnis beider 1,4468. Die Dielektrizitätskonstante wurde von Boltzmann[1045]) zu 1,000497, von Klemenčič[1046]) zu 1,000579 gefunden.

Das Stickoxydul ist leicht kondensierbar: bei 0° läßt es sich durch einen Druck von ca. 30 Atmosphären, wie zuerst Faraday[1047]) fand, verflüssigen. Im flüssigen Zustand ist es farblos, sehr beweglich und siedet, einer älteren Bestimmung von Regnault[1048]) zufolge (unter normalem Druck), bei —87,2°, nach Ramsay und Shields[1049]) bei —89,8° (gemessen mit Wasserstoffthermometer), nach Grunmach[1050]) bei —89,4° (gemessen mit Pentanthermometer).

Der Dampfdruck des flüssigen Stickoxyduls wurde von Faraday, von Regnault (l. c.), Cailletet, in neuerer Zeit mit ziemlich abweichendem Resultat von Villard[1051]) gemessen.

t	p in Atm.		t	p in Atm.		t	p in Atm.	
	Regnault	Cailletet		Regnault	Villard		Regnault	Villard
—88°	1		—10	28,96		15°	49,77	
—62°	3,1	4,6	—5	32,34		16°		45,3
—40°	8,7	11,02	0°	36,08	30,75	20°	55,30	49,4
—25°	20,65		5°	40,21	34,8	25°	61,38	
—20°	23,14		8°		37,4	30°	68,03	
—15°	25,90		10°	44,76		35°	75,30	
			12°		41,2	40°	83,37	

Die Dichten des flüssigen Stickoxyduls und seines gesättigten Dampfes wurden von Cailletet und Mathias[1052]) und von Villard[1053]) bestimmt. Die ersteren fanden:

t	d (Flüssigkeit)	d (Dampf)	t	d (Flüssigkeit)	d (Dampf)
—28°		0,0378	+ 6,6°	0,849	
—23,5°		0,0413	11,7°	0,810	
—20,6	1,0003		11,8°		0,1140
—18,0	0,981		14,5°	0,8000	
—12,2°		0,0566	19,8°	0,758	
— 7,3°	0,953		20,7		0,1532
— 2,2°	0,912		23,7	0,698	
— 1,5°		0,0785	25,4		0,1782
+ 1,4°	0,866		28°		0,2023
			33,9°		0,2650

Nach Villards Messungen ist:

t	d (Flüss.)	d (Dampf)	t	d (Flüss.)	d (Dampf)
+ 0°	0,9105	0,087	26,5°	0,720	0,207
5°	0,885	0,099	32,9°	0,640	0,274
10°	0,856	0,114	34,9°	0,605	0,305
17,5°	0,804	0,146	36,3	0,572	0,338

Bei der kritischen Temperatur 38,8° wird die Dichte der Flüssigkeit und des Dampfes = 0,45. Der Druck hierbei beträgt 77,5 Atm. Nach Janssen[1054]) ist die kritische Temperatur 36,4°, der Druck 73,07 Atm., nach Dewar[1055]) 35,4° und 75,0 Atm. Die Dichte des Stickoxyduls beim Siedepunkt ist endlich nach Grunmach (l. c.) 1,2257.

Das flüssige Stickoxydul hat nur ein geringes Lichtbrechungsvermögen. Nach Bleekrode[1056]) ist der Brechungsindex für die D-Linie bei 16° = 1,193. nach Liveing und Dewar[1057]) bei 90° 1,3305.

Das Molekulargewicht des flüssigen Stickoxyduls wurde von Grunmach (l. c.) nach der Kapillarwellenmethode aus der spez. Kohäsion [= 42,959 (qcm)] und der Oberflächenspannung [α = 26,323 dyn/cm] bei der kritischen Temperatur (36°) zu 43,52 berechnet; es existiert also unter diesen Bedingungen im monomolekularen Zustande.

Die Dielektrizitätskonstante des flüssigen N_2O beträgt nach Linde[1058]) bei

—6°	—0,5°	+4°	+10°	+14,5°
1,643	1,600	1,582	1,555	1,522

und beim Siedepunkt 1,933 (Hasenoehrl[1059])).

Das Verhalten bei der Verflüssigung eines Gemisches von N_2O und Äthan hat Kuenen[1060]), eines Gemisches von N_2O und Kohlensäure hat Caubet[1061]) untersucht. Im letzteren Falle stellen die Dichtekurven des Gemenges genau wie die Kurven beim reinen N_2O Parabeln dar.

Über die Darstellung des flüssigen Stickoxyduls im großen vergleiche Thilo.[1028])

Unterhalb von —100° erstarrt das flüssige N_2O und schmilzt dann bei —102,3° (Ramsay und Shields[1049])). Das feste Stickoxydul wird je nach den Versuchsbedingungen in Form einer eisartigen oder schneeartigen Masse oder in Form von farblosen Kristallen erhalten.

Löslichkeit. Stickoxydul wird von Wasser, Alkohol, Petroleum und anderen organischen Flüssigkeiten leicht absorbiert. Wasser (1 Vol.) löst nach den Beobachtungen von Carius[1062]) bei

0°	5°	10°	15°	20°
1,305	1,095	0,920	0,778	0,670 Vol.,

woraus sich nach Henrich[1063]) für die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Temperatur der Ausdruck

$$C = 1,30236 - 0,046254\,t + 0,00072154\,t^2$$

ableiten läßt. Den alten Zahlen von Carius kommen die neueren von Geffcken[1064]) erhaltenen sehr nahe. Die Absorptionskoeffizienten betragen:

bei 5°	10°	15°	20	25°
1,048	0,8778	0,7377	0,6294	0,5443,

während die etwas höheren, von Roth[1065]) erhaltenen Werte mit Versuchsfehlern behaftet sind.

Die Löslichkeit des Stickoxyduls in wäßrigen Lösungen wurde wiederholt untersucht: von Gordon[1066]), Roth (l. c.), Knopp[1067]) und zuletzt von Geffcken (l. c.). Aus den Messungen des letzteren ergibt sich, daß außer der Salpetersäure, die eine geringe Löslichkeitserhöhung des N_2O bedingt, Säuren, Neutralsalze und Basen (KOH) die Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser vermindern und zwar bei tieferer Temperatur mehr als bei höherer. Trotz des annähernd gleichen Molekulargewichts und der Ähnlichkeit der kritischen Konstanten zeigt sich zwischen dem Stickoxydul und der Kohlen-

säure eine merkliche Verschiedenheit. Kaliumhydroxyd vermindert die Löslichkeit mehr als Säuren und Neutralsalze, es verhält sich also das N_2O auch hierin nicht wie das Anhydrid einer Säure.

Leichter als in Wasser löst sich Stickoxydul in Alkohol. Es absorbiert nach Carius (l. c.) 1 Vol. bei

2,3°	7,0°	11,6°	18,2°	23,0°	
4,0262	3,7060	3,4219	3,1105	2,8861	Volume,

woraus man durch Extrapolation für 0° die Zahl 4,17805 und für den Zusammenhang mit der Temperatur den Ausdruck

$$\varkappa = 4{,}1902 - 0{,}074389\,t + 0{,}00078226\,t^2$$

findet (Henrich, l. c.). Petroleum löst bei 20° 2,11 Volumina, bei 10° 2,49 (Gniewosz und Walfisz[1068]).

Nach Bellati und Lussana[1069]) ist die Volumzunahme δ des Wassers durch Absorption des gleichen Volums Stickoxydul bei 11,47° 0,00159, bei 21,15° 0,00166, bei Alkohol ist die Volumzunahme bei 9,95° 0,00200, bei 21,05° 0,00207. Über die Diffusion vergleiche Hüfner.[1070])

Thermochemisches. Die Bildungswärme des Stickoxyduls (aus Stickstoff und Sauerstoff) ist negativ und zwar beträgt sie rund —20000 cal. Sie wurde durch Verbrennung des H durch N_2O (zu N_2 und H_2O) und des CO (zu N_2 und CO_2) ermittelt und zwar fand Thomsen[1071]) —18000 und —17400, Berthelot[1072]), dessen Zahl weniger sicher ist, —21700 cal.

Die molekulare Verdampfungswärme beträgt nach Cailletet und Mathias[1073]) bei

—20°	0°	20°	35°
2900	2600	1900	400 g-cal.

Die auf 1 g bezogenen Verdampfungswärmen λ passen sich gut der Formel $\lambda^2 = 131{,}75\,(36{,}4 - t) - 0{,}928\,(36{,}4 - t)^2$ an.

Spaltung in die Elemente. Unter den Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff ist das Stickoxydul die einzige, welche zwei Stickstoffatome miteinander verbunden enthält; damit dürfte es wohl zusammenhängen, daß es zugleich auch die einzige ist, welche nicht durch die direkte Synthese aus Stickstoff und Sauerstoff erhalten werden kann; wenigstens ist eine solche Vereinigung der beiden Elemente zu Stickoxydul noch nie mit Sicherheit beobachtet worden. Der umgekehrte Vorgang — die Spaltung des Stickoxydulmoleküls — ist dagegen schon längere Zeit bekannt, ist jedoch noch nicht so genau untersucht worden, wie bei den sauerstoffreicheren Oxyden.

Daß bei hoher Temperatur aus Stickoxydul Stickstoff und Sauerstoff entsteht, war schon Priestley bekannt. Berthelot[1074]) stellte fest, daß dieser Zerfall bei 520° nur in geringem Umfang (zu 1,5 Proz.) erfolgt und Langer und V. Meyer[1075]) fanden, daß er bei 900° ein nahezu vollständiger ist. Berücksichtigt man die Tatsache, daß N_2O gleich dem NO eine endotherme Verbindung ist, so muß sich das Gleichgewicht $N_2O \rightleftarrows N_2 + O$ mit steigender Temperatur nach der linken Seite verschieben, wenn sich die Wärmetönung der Reaktion nicht außerordentlich mit der Temperatur ändert, was kaum anzunehmen ist. Wenn nun die tägliche Beobachtung über das Stickoxydul und der Berthelotsche Versuch das Gegenteil zu lehren scheinen, so liegt das offenbar daran, daß das N_2O bei niedriger Temperatur ein nicht im Gleichgewicht befindliches System darstellt, welches selbst bei 500° dem wirklichen Gleichgewicht mit sehr geringer Geschwindigkeit zustrebt, so daß auch Berthelot noch kein wirkliches Gleichgewicht

unter den Händen hatte. Über 700° wird diese Geschwindigkeit größer und es gelingt sie zu messen: nach Hunters[1076]) Versuchen ist die Reaktion — wie zu erwarten — eine bimolekulare

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

(infolge einer Nebenreaktion entstehen außerdem noch in geringer Menge höhere N-Oxyde) und es beträgt die Geschwindigkeitskonstante k

bei	713°	805°	895°
k:	0,00030	0,00495	0,0436

Benutzt man zur Darstellung von k als Funktion der absoluten Temperatur T die van't Hoffsche Gleichung $2{,}30 \log k = C - A/T$, so werden nach den erwähnten 3 Bestimmungen $A = 31800$ und $C = 24{,}12$.

Die Zersetzung des Stickoxyduls kann natürlich auch durch den elektrischen Funken herbeigeführt werden (Berthelot, Grove[1077]), Buff und Hofmann[1078])), wobei infolge der Wiedervereinigung von N und O zu NO und weiter zu NO_2 das Auftreten von Untersalpetersäuredämpfen beobachtet werden kann. Wie Warburg und Regener[1079]) neuerdings fanden, erfolgt die Bildung von NO_2 auch unter dem Einfluß von kurzwelligen Strahlen.

Chemisches Verhalten. Gegen Sauerstoffzufuhr ist Stickoxydul sehr beständig und wird selbst beim Erhitzen mit Sauerstoff in verschlossenen Röhren bis zur dunklen Rotglut nicht verändert. Viel leichter reagiert es hingegen mit Körpern, an die es selbst seinen Sauerstoff abgeben kann, namentlich dann, wenn durch Oxydation dieser letzteren viel Wärme frei wird, wodurch wiederum der Zerfall des Stickoxyduls befördert wird. So verpufft Wasserstoff, mit N_2O vermengt, durch den elektrischen Funken, beim Leiten durch ein glühendes Rohr, oder endlich bei Gegenwart von Platinschwamm und Palladiumschwarz zu Wasser und Stickstoff (Priestley, Davy, Henry, Döbereiner, Dulong, Thénard, Kuhlmann[1080])); nach Dixon[1081]) pflanzt sich die Explosion von N_2O mit H_2 mit einer Geschwindigkeit von 2305 m pro Sekunde fort; genau so verpuffen, mit N_2O vermengt, NH_3, CO, Cyan, PH_3 und H_2S zu N, H_2O, CO_2 resp. P_2O_5 und SO_2. Während brennender Schwefel in N_2O erlischt, verbrennt Phosphor bei der Berührung mit einem weißglühenden Eisendraht zu Phosphorpentoxyd, glühende Kohle zu Kohlensäure, Bor hingegen verbindet sich in der Hitze mit dem Stickstoff zu Borstickstoff (Davy, Saint-Claire Deville und Wöhler[1082])). Von Metallen verbrennen Kalium und Natrium im Stickoxydul schon bei mäßigem Erhitzen, Eisen bei starkem. Viele Metalle und niedere Oxyde werden durch N_2O schon beim Erhitzen unter 500° oxydiert (Sabatier und Senderens[1083])). Durch reduziertes Nickel wird N_2O bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff glatt in Stickstoff und Wasser (ohne Ammoniak oder Hydrazinbildung) verwandelt (Sabatier und Senderens).

Bei der Messung der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoff-Stickoxydulkette mit Platinelektroden und Schwefelsäure als Elektrolytflüssigkeit fand Hunter (l. c.) die EMK im Durchschnitt = 0,893 V., mit Kalilauge als Elektrolyt = 0,934; bei 100° mit KOH als Elektrolyt = 0,791, während Knallgas unter denselben Bedingungen 0,904 V. liefert. Wahrscheinlich rührt der kleine Wert daher, daß N_2O die Platinelektroden nicht polarisiert. Aus der Wärmetönung beim Stickoxydulzerfall läßt sich nach Nernst (s. bei Hunter) schätzungsweise unter Anwendung der Thomsonschen Regel berechnen, daß N_2O mit einem um 0,39 V. höheren Potential als der Sauerstoff zu oxydieren vermag.

Auf dem Verhalten des Stickoxyduls gegen Wasserstoff und gegen Kohlenoxyd beruht auch seine analytische Bestimmung: entweder man verbrennt es mit Wasserstoff und mißt die Volumverminderung (Bunsen), welche gleich dem ursprünglichen N_2O-Volumen ist

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{N_2O} + \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} = H_2O + \underset{1\ \text{Vol.}}{N_2}$$

oder man verbrennt mit CO ($N_2O + CO = CO_2 + N_2$) und bestimmt die gebildete Kohlensäure (Kemp[1084]); nach Hempel[1085]) endlich läßt sich N_2O in Gasgemischen gut dadurch bestimmen, daß man in seiner Gegenwart eine bestimmte Menge Knallgas explodieren läßt: die durch Dissoziation des N_2O erfolgte Volumvermehrung ist gleich der Hälfte des ursprünglich vorhanden gewesenen N_2O.

Hydratation. Bereits bei der untersalpetrigen Säure wurde erwähnt, daß man sie nicht aus ihrem Anhydrid, dem Stickoxydul, erhalten kann — eine Tatsache, die auch in der großen Verschiedenheit der Bildungswärmen der beiden Verbindungen (—18000 und —57400 cal) ihren Ausdruck findet. Bei gewöhnlicher und höherer Temperatur ist N_2O in der Tat sowohl gegen Wasser als auch gegen Natronkalk, alkoholisches oder wäßriges Kali indifferent. Mit Natronkalk kann es bis zur Rotglut, mit wäßrigem Alkali bis 300° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden (Persoz[1086]), Berthelot[1087])). Daß mit Stickoxydul gesättigtes Wasser keine nachweisbare Menge untersalpetriger Säure enthält, läßt sich sehr scharf durch Messung der Leitfähigkeit nachweisen. So fand Geffcken für die spez. Leitfähigkeit von reinem CO_2-freiem Wasser $1{,}174 \cdot 10^{-6}$, nach dem Sättigen mit N_2O $1{,}153 \cdot 10^{-6}$. Wohl aber ist flüssiges Stickoxydul imstande, bei tiefer Temperatur analog der Kohlensäure und der schwefligen Säure mit Wasser zu einem kristallisierten Hydrat von der Zusammensetzung $N_2O \cdot 6\,H_2O$ zusammenzutreten (Villard[1088])). Man erhält es, wenn man flüssiges N_2O im Rohr mit Wasser einige Zeit bei 0° erhält, das Rohr dann öffnet und nachdem das überschüssige N_2O verdunstet ist, die Kristallisation durch Einwerfen eines kleinen Kristalls einleitet. Die Verbindung bildet kreuzweise verwachsene Nadeln oder seltener quadratische Täfelchen des regulären Systems vom spez. Gew. 1,15 bei 0°. Die N_2O-Spannung beträgt bei —9° 3,6 Atm., bei 0° 9,7 Atm., bei 12° wird sie der Spannung des reinen flüssigen N_2O gleich; in Gemischen von Luft und Stickoxydul soll das Hydrat beständiger sein als in Stickoxydul, was aber äußerst unwahrscheinlich erscheint. Seine Bildungswärme aus flüssigem Wasser und gasförmigem N_2O beträgt 15000 cal.

Physiologisches. Das Stickoxyd besitzt schwachen, angenehm süßlichen Geruch und Geschmack. Für sich allein ist es nicht respirabel. Es wirkt auf den Menschen betäubend und ruft nebenher ein Gefühl des Wohlbefindens hervor (daher der Name Lachgas oder Lustgas). Beim Gebrauch als Anästhetikum wird es mit Sauerstoff vermengt. Anwendung findet es in der Zahnheilkunde.

6. Nitrohydroxylaminsäure. Während Derivate der bimolekularen salpetrigen Säure

$$\begin{array}{cccc} O = & N & = N & = O \\ & | & | & \\ & OH & OH & \end{array}$$

nicht zu existieren scheinen, aber im Gegensatz hierzu die untersalpetrige Säure OHN = NOH sich durch die große Festigkeit auszeichnet, mit der die beiden N-Atome aneinander gebunden sind, kennt man noch eine dritte Verbindung, welche sowohl in bezug auf

ihre Zusammensetzung als auch in bezug auf die Festigkeit ihres molekularen Gefüges eine Mittelstellung zwischen der hypothetischen Bis-salpetrigen Säure und dem Bis-Nitroxyl (der untersalpetrigen Säure) einnimmt: es ist dies die Nitrohydroxylaminsäure

$$\begin{array}{c} O{=}N{=}N \\ \quad | \quad\; | \\ \;\; OH \;\, OH \end{array} \quad \text{oder vielleicht besser} \quad \begin{array}{c} \;\, O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N{-\!\!-}N, \\ | \qquad | \\ OH \;\; OH \end{array}$$

deren Kenntnis wir Angeli und seinen Mitarbeitern[1089]) verdanken.

Sie entsteht durch Einwirkung von Salpetersäureestern auf alkoholische Hydroxylaminlösungen bei Gegenwart von Alkali und ist nur in Form von Salzen, nicht in freier Form bekannt. Am leichtesten zugänglich ist das Natriumsalz $N_2O_3Na_2$, welches man mit Hilfe von Methyl-, Äthyl- oder Amylnitrat in einer Ausbeute von etwa 50 Proz. erhält. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und verändert sich sehr leicht, wobei die leichte Aufspaltbarkeit an der N = N-Doppelbindung (zu salpetrigsaurem Natrium und zu Nitroxyl) den Hauptgrund der Zersetzlichkeit bildet; aus einer wäßrigen Lösung des Salzes entstehen bei Gegenwart von Aldehyden neben Natriumnitrit die durch Addition von Nitroxyl an Aldehyde sich bildenden Hydroxamsäuren $R \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup OH \\ \diagdown NOH \end{smallmatrix}$; fehlen Körper, die das Nitroxyl binden, so polymerisiert es sich zu untersalpetriger Säure, die entweder als solche oder in Form ihres Anhydrids, des Stickoxyduls, auftritt; das letztere ist der Fall beim Kochen der wäßrigen Lösungen des Salzes, wobei die Hälfte des N als N_2O entweicht, die Hälfte als Nitrit in Lösung bleibt; ein glatter Zerfall in Nitrit und Hyponitrit findet dagegen beim Erhitzen des trockenen Salzes bis zum beginnenden Schmelzen statt. Luftsauerstoff wird von den wäßrigen Lösungen des Salzes absorbiert, indem hauptsächlich Nitrit entsteht, durch Kaliumpermanganat wird Nitrat gebildet.

Analog dem Natriumsalz kann das Kaliumsalz dargestellt werden, das in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich ist, während ein Ammoniak- und ein Hydrazinsalz noch nicht isoliert werden konnten. Schwer löslich sind die Erdalkalisalze: $CaN_2O_3 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ (enthält bei 125° $^1/_2\,H_2O$), $SrN_2O_3 \cdot 1^1/_2\,H_2O$ (enthält bei 120° $1\,H_2O$) und $BaN_2O_3 \cdot H_2O$ (wird bei 115° wasserfrei), die sich alle beim Erhitzen zersetzen.

Von anderen Salzen wurden isoliert: $CdN_2O_3 \cdot H_2O$ (verliert bei 120° sein Wasser, und zerfällt bei höherer Temperatur vollständig in $CdO + 2NO$), HgN_2O_3 (zersetzt sich schon bei gew. Temperatur). Unbeständig ist das basische Cerosalz $Ce_2(N_2O_3)_2 \cdot Ce(OH)_3$ und noch unbeständiger das Silbersalz, welches leicht in NO_2Ag, NO und Ag zerfällt.

Versucht man die Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen, so erhält man lediglich ihre Spaltungsprodukte, und zwar einerseits Stickoxyd und Wasser, andererseits salpetrige und untersalpetrige Säure.

$$N_2O_3H_2 = 2NO + H_2O, \qquad 2N_2O_3H_2 = 2NO_2H + (NOH)_2.$$

IV. Verbindungen mit drei aneinander gebundenen Stickstoffatomen.

Wie sich in der Reihe der Kohlenstoff-Wasserstoffverbindungen dem Äthan $CH_3 \cdot CH_3$ das Propan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ anreiht, wäre als Homologes des Hydrazins in der Stickstoff-Wasserstoffreihe die Verbindung NH_2—NH—

NH_2 das Triazan oder Prozan (eine dem Wort Propan nachgebildete Bezeichnung) zu erwarten. Diese Verbindung ist indessen weder in freier Form, noch in Form von einfachen anorganischen Derivaten (Hydroxyl-, Halogen-, Schwefelsubstitutionsprodukten) bekannt und nur vereinzelte organische Derivate dieser hypothetischen Stammsubstanz hat man bis heute isolieren können. Dasselbe gilt für das wasserstoffärmere Produkt, das Triazen $NH_2-N=NH$. Denkt man sich dem Triazen weiter Wasserstoff entzogen, so gelangt man unter Ringschluß zum Körper $N \overset{N}{\triangle} NH$, einem Wasserstoffderivat des dreigliedrigen Stickstoffringes, den man kurz als Azid- (Abkürzung für Azoimid-) Ring bezeichnen kann. Der Azidkomplex ist durchaus existenzfähig und nicht nur in Form organischer Derivate, sondern auch in Verbindung mit Wasserstoff und mit Halogen bekannt.

Triazanderivate. Triazanderivate von der Formel $RNH-NH-NHR_1$ entstehen vorübergehend bei vorsichtiger Reduktion von Triazenverbindungen $R \cdot N=N-NHR_1$ (Thiele und Osborne[1090]), lassen sich aber ihrer Unbeständigkeit wegen nicht isolieren. Beständiger werden sie, wenn das mittlere N-Atom eine Sulfogruppe trägt, oder wenn der Komplex $>N-NH-N<$ ringförmig gebunden ist, wie dies in einigen organischen Verbindungen von ringförmiger Struktur (z. B. den sog. Osotriazolen) der Fall ist. Nitrosoderivate gewisser Hydrazine (z. B. von der Formel $R_2 \cdot N \cdot NR-NO$) enthalten endlich dieselbe dreigliedrige N-Kette; auf ihre geringe Festigkeit weist schon der Umstand hin, daß sie keine Reduktion zum O-freien Triazanderivat gestatten, sondern hierbei auseinander fallen (Harries[1091]).

Triazenderivate. Als Derivate des unbekannten Triazens können in der organischen Reihe sowohl offene Verbindungen von der allgemeinen Formel $RNH-N=N \cdot R_1$ (resp. $R_2N-N=NR_1$) (Diazoamidoverbindungen) als auch eine Anzahl ringförmiger Körper (Triazole und Triazine) betrachtet werden. Die dreigliedrige N-Kette verleiht diesen Verbindungen einen ausgesprochen basischen Charakter; der Bau der Kette ist im allgemeinen ein lockerer, so daß zahlreiche Spaltungen und intramolekulare Umlagerungen für diese Verbindungen charakteristisch sind.

Azidverbindungen. Körper, welche den Azidring enthalten, sind in der organischen Reihe schon längere Zeit bekannt; die einfachen anorganischen Derivate lernte man hingegen erst viel später kennen.

Eine Verknüpfung dreier N-Atome zum Azidring kann entweder dadurch erreicht werden, daß man ein Molekül eines zwei miteinander verbundene N-Atome enthaltenden Körpers zum Zusammentritt mit einem Molekül eines ein N-Atom enthaltenden Körpers zwingt (durch Austritt von Wasser oder von Halogenwasserstoff, oder durch Oxydation), oder auch dadurch, daß man eine Spaltung gewisser Verbindungen mit vier N-Atomen (Buzylenverbindungen) veranlaßt.

Es entstehen demnach Azide:

1. Aus Hydrazin oder substituierten Hydrazinen durch Kondensation mit salpetriger Säure, ihrem Chlorid (Nitrosylchlorid), oder dem Stickstofftrichlorid, z. B.

$$NH_2 \cdot NH_2 + ONOH = N \overset{N}{\triangle} NH + 2H_2O$$

$$C_6H_5NH \cdot NH_2 + ONOH = N \overset{N}{\triangle} N \cdot C_6H_5 + 2H_2O$$

$$NH_2 \cdot NH_2 + NCl_3 = N\overset{N}{\triangle}NH + 3HCl$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 + NOCl = N\overset{N}{\triangle}N \cdot C_6H_5 + H_2O + HCl.$$

[Die Reaktion mit salpetriger Säure verläuft aller Wahrscheinlichkeit nach in zwei Phasen, indem zuerst unter Abspaltung eines Moleküls Wasser eine Nitrosoverbindung entsteht, z. B. $C_6H_5N\begin{matrix} NO \\ NH_2 \end{matrix}$, worauf unter nochmaliger Wasserabspaltung Ringschluß erfolgt. Nur bei einigen substituierten Verbindungen gelang es, die erste Phase festzuhalten.]

2. Aus Nitrosaminen RNH · NO durch Kondensation mit Hydroxylamin, z. B.

$$C_6H_5NH \cdot NO + NH_2OH = C_6H_5N\overset{N}{\triangle}N + 2H_2O.$$

3. Aus Ammoniak und Diazoperbromiden, z. B.

$$C_6H_5N_2 \cdot Br_3 + NH_3 = C_6H_5 \cdot N\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} + 3BrH$$

oder aus Ammoniak (in Form eines Metallamids) und Stickoxydul

$$NaNH_2 + ON_2 = H_2O + Na \cdot N_3.$$

4. Aus Hydrazin beim Zusammenoxydieren mit Hydroxylamin

$$H_2NNH_2 + NH_2OH + O_2 = N_3H + 3H_2O.$$

5. Aus Buzylenverbindungen mit der Stickstoffkette $>N-\underset{|}{N}-N=N-$ [RNH — NH — N = NR₁], die einer doppelten Spaltung in Azid und Amin unterliegen

$$R \cdot N_4H_2 \cdot R_1 \begin{matrix} \nearrow RN_3 + H_2NR_1 \\ \searrow R_1N_3 + H_2NR \end{matrix}.$$

Synthetisch kann man auch von dem Wasserstoffderivat des Azidringes (der Stickstoffwasserstoffsäure) ausgehend zu weiteren Derivaten gelangen, so zum Methylazid CH_3N_3 (Dimroth und Wislicenus[1092]) und zum Jodazid (vgl. dieses).

Die am meisten für den Azidkomplex charakteristische Eigenschaft ist seine Ähnlichkeit mit den Halogenen, speziell mit dem Chlor: viele organische Azide zeigen vollkommen den Geruch der entsprechenden Chlorverbindungen; die Hydrolyse der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in den Aziden gelingt genau wie bei den Chlorverbindungen dort mit Leichtigkeit, wo der organische Rest einen Säurerest darstellt, so im Carbodiazid $N_3 \cdot CO \cdot N_3$, dem Analogon des Phosgens $Cl \cdot CO \cdot Cl$, im Benzazid $C_6H_5CON_3$, dem Analogon des Benzoylchlorids C_6H_5COCl usw.; die Loslösung des Azidrestes in aromatischen Aziden (wie z. B. im Phenylazid) durch Hydrolyse läßt sich ähnlich wie bei den Chlorverbindungen dadurch erleichtern, daß man in den aromatischen Kern Nitrogruppen einführt. Die Jodverbindung des Azids ähnelt nicht dem Jodstickstoff, sondern dem Chlorjod; die Metallazide endlich zeigen in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Chloriden. Unterschiede zeigen die Azidverbindungen von den Chlorverbindungen vor allem durch ihre geringere Beständigkeit; fast alle zeigen eine Neigung zur Zersetzung, die sich bei einigen bis zur Explosivität steigert, und sie werden mit Leichtigkeit von chemischen Agenzien angegriffen, wobei der Azidring meist den Angriffspunkt darstellt: entweder wird er bloß auf-

gespalten, so daß Triazenderivate resultieren, z. B. bei der Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylaten (Dimroth[1093])) von Cyankalium (Hantzsch und Vagt[1094]))

$$NH_2 \cdot CO \cdot N\langle{}^{N}_{H}\| + HCN = NH_2 \cdot CONH - N = N \cdot CN,$$

oder es wird zugleich Stickstoff abgespalten (beim Kochen mit Wasser oder Alkohol, bei der Einwirkung von Halogen) und das Molekül tiefgreifend verändert.

Eine Reduktion zum Derivat des Triimids $NH\langle{}^{NH}_{NH}|$ ist bis jetzt bei keinem einzigen Azidkörper gelungen; es bilden sich bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln Substitutionsprodukte des Ammoniaks oder des Hydrazins.

Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde im Jahre 1890 von Curtius[1095]) erhalten. Man kann sie darstellen entweder aus organischen Aziden mit leicht abspaltbarem Rest R oder durch direkte Synthese nach einer der erwähnten allgemeinen Methoden.

Was die direkten Synthesen der Sticktoffwasserstoffsäure und ihrer Salze anbelangt, so ist als die bequemste die von Wislicenus[1096]) im Jahre 1892 entdeckte, im Jahre 1904 von Dennis und Browne[1097]) verbesserte anzusehen, welche auf der Wechselwirkung zwischen Stickoxydul und Natriumamid beruht. Eine Einwirkung von Stickoxydul auf Ammoniak selbst findet nicht statt, dagegen erhält man Natriumazid, wenn man bei Gegenwart von metallischem Natrium arbeitet oder besser, wenn man Stickoxydul auf geschmolzenes Natriumamid einwirken läßt (mit Kaliumamid geht die Reaktion auch, weniger gut verläuft sie mit Zinkamid). Man läßt bei einer Temperatur, die von 190° nicht allzusehr abweichen darf, so lange Stickoxydul einwirken, bis sich unter den entweichenden Gasen kein Ammoniak mehr vorfindet, und kann dann aus dem gebildeten Natriumazid durch Destillation mit Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure selbst gewinnen.

Sehr bequem gestaltet sich nach Tanatar[1098]) die Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure aus Hydrazin und Chlorstickstoff, wenn man eine wäßrige Lösung von Hydrazin mit einer 3,3 proz. Lösung von NCl_3 in Benzol schüttelt und die Flüssigkeit während der Reaktion durch Zusatz von 10 proz. Natronlauge alkalisch hält, oder auch wenn man eine Lösung von Hydrazinsulfat (2 g) und salzsaurem Hydroxylamin ($1\frac{1}{2}$ g) mit Hydroperoxyd oder besser mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumbichromat (2—3 g) oxydiert. (Nach Browne[1099]) entsteht N_3H auch durch Oxydation von Hydrazinsulfat in saurer Lösung mit H_2O_2.)

Leicht und schnell erhält man ferner nach Dennstedt und Göhlich[1100]) N_3H, indem man in der Kälte eine Lösung von Hydrazinsulfat (5 g) und Kaliumnitrit (3,3 g in 200 ccm Wasser) mischt und nach beendeter Gasentwicklung destilliert. Zu Demonstrationszwecken erwärmt man im Reagenzglas Hydrazinsulfat (1,5 g) mit 4 cm³ HNO_3 (spez. Gew. 1,3) und leitet die entwickelten Dämpfe in eine Silbernitratlösung (Sabanejeff[1101])).

Von organischen Azidkörpern eignet sich zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure sehr gut das Hippurazid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot N_3$ (Curtius[1102])), aus welchem man durch Spaltung mit Ammoniak leicht das Ammoniumazid bereiten kann; aus diesem oder eventuell aus dem unlös-

lichen Bleisalz kann man wiederum (Curtius) durch Destillation mit Schwefelsäure die freie Stickstoffwasserstoffsäure abscheiden. Dennis und Isham[1103]) benutzten ganz kürzlich in ihrer mit bemerkenswertem experimentellem Geschick ausgeführten Untersuchung der Stickstoffwasserstoffsäure zur Darstellung der freien Säure ihr Kaliumsalz.

Destilliert man eine auf die eine oder andere Art gewonnene wäßrige Lösung, so geht zunächst eine konzentrierte Lösung von N_3H über (das erste Viertel des Destillats enthält bereits beinahe die ganze Säure) und durch Aufsammeln der unterhalb von 45° übergehenden Fraktionen erhält man eine Säure von 91 Proz. Gehalt. Derselben kann durch Chlorcalcium das Wasser ganz entzogen werden. Die so entstehende wasserfreie Säure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, vermutlich eine hohe Oberflächenspannung und große Dampftension besitzt, bei niederer Temperatur erstarrt und bei —80° schmilzt, bei + 37° siedet, und im Dampfzustande (25° über dem Siedepunkt) die normale Dampfdichte zeigt (Dennis und Isham). Sie mischt sich mit Wasser und Alkohol, besitzt unerträglichen Geruch und zeichnet sich durch große Explosivität aus. Was ihre Stärke betrifft, so fand West[1104]) in Übereinstimmung mit Ostwald für die Leitfähigkeit

v	10	100	1000
Λ	5,38	15,98	45,97
α	0,01397	0,0415	0,1194
$k \cdot 10^7$	198	180	166

mit Hilfe des Wertes $\Lambda_0 = 109$ für das Natriumsalz ergeben sich die Dissoziationsgrade α und die Dissoziationskonstante k, deren Mittelwert $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ ist. Aus der Zuckerinversion ergab sich $k = 1{,}86 \cdot 10^{-5}$, die Stickstoffwasserstoffsäure ist demnach etwa so stark wie die Essigsäure. Die (negative) Bildungswärme der Stickstoffwasserstoffsäure ist — entsprechend den explosiven Eigenschaften der Verbindung — dem Betrage nach ungewöhnlich groß; es ergab sich (aus der Verbrennung des Ammoniumsalzes, Berthelot und Matignon[1105]))

$$3N + H + aq = N_3H\,aq - 62100\ \text{cal.}$$

Immerhin ist die Stickstoffwasserstoffsäure im allgemeinen beständiger als ihre organischen Substitutionsprodukte: beim Kochen mit Säuren tritt nur sehr langsam eine Zersetzung ein, welche durch Entwicklung von Stickstoff und Bildung von Ammoniumsalzen gekennzeichnet ist. Mit reinem Wasser kann sie ohne Zersetzung gekocht werden, und erst bei Zusatz von Platinmohr tritt Bildung von Ammoniak und Entwicklung eines indifferenten Gases (vielleicht N_2) ein (Löw[1106])).

Wäßrige Stickstoffwasserstoffsäure löst verschiedene Metalle (Zn, Sn, As, dagegen nicht Edelmetalle) auf; durch die reduzierende Wirkung des entwickelten Wasserstoffs wird hierbei NH_3 gebildet. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam, Zink und Salzsäure, Natriumpolysulfid oder Ferrohydroxyd entstehen gleichfalls Ammoniak und Hydrazin, welches man leicht in größerer Menge isolieren kann, wenn man es während der Reduktion in Form einer unlöslichen Verbindung entfernt (Cooke[1107])). Es findet also wahrscheinlich die Reduktion nach der Gleichung

$$HN\left\langle\begin{matrix}N\\ \| \\ N\end{matrix}\right. + 6H = H_3N + H_2N \cdot NH_2$$

statt; die Isolierung des als erstes Reduktionsprodukt zu erwartenden zyklischen Triimins $HN\langle {NH \atop NH}$ gelang bis jetzt nicht.

Vergeblich waren auch die Versuche, zwei Moleküle von N_3H unter Wegnahme des Wasserstoffs zum Diazid $N_3—N_3$ zu oxydieren (Dennstedt und Göhlich, l. c.), oder zu diesem letzteren aus Stickstoffsilber $N_3 \cdot Ag$ und Jodazid N_3J zu gelangen (Hantzsch [1108])) [weil Jod hier offenbar positiv ist, während Ag negatives J verlangt]; durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung wird der Wasserstoff der Stickstoffwasserstoffsäure zu Wasser, der Stickstoff wird als zweiatomiges (nicht etwa polymeres) Gas in Freiheit gesetzt (Dennis und Browne). Bei der Elektrolyse liefert N_3H Stickstoff und Wasserstoff (Peratoner und Oddo [1109]), Szarvasy [1110])). N_3H ist für die meisten Organismen giftig; die wäßrige Lösung zersetzt die Epidermis; das Gas, welches einen furchtbar stechenden Geruch hat, wirkt entzündend auf die Schleimhäute.

Zum Nachweis der N_3H eignet sich das schwerlösliche Silbersalz (weiß), Kupfersalz (rot) oder die intensive mit Eisenoxydsalzen hervorgebrachte Rotfärbung (Dennis und Browne).

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure sind namentlich von Curtius [1111]), Curtius und Rissom [1112]), Curtius und Darapsky [1113]), Dennis und Doan [1113a]), Dennis und Benedikt [1114]), Dennis und Browne (l. c.), Berthelot und Vieille [1114a]) eingehender untersucht worden. Die Eigenschaften der bis jetzt rein erhaltenen Salze finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt. In ihren Löslichkeiten erinnern sie vielfach an die der Halogensalze, indem sie eine Mittelstellung zwischen den Chloriden und Bromiden einnehmen

Salz	Farbe	Kristallform	Löslichkeit in Wasser	Verhalten beim Erhitzen und gegen Schlag
$LiN_3 . H_2O$	farblos	(hexagonal?)	leicht (hygroskop.) auch in Alkohol	detoniert beim Erhitzen
NaN_3	"	hexagonal	leicht	verpufft beim Erhitzen
KN_3	"	tetragonal	"	schmilzt beim Erhitzen
NH_4N_3	"	(rhombisch?)	leicht, auch in Alkohol	schmilzt bei 160°, ist explosibel
$N_2H_5 . N_3$	"	—	hygroskop.	explodiert leicht, schmilzt bei 65°
RbN_3	"	tetragonal	leicht (hygroskop.)	} schmelzen leicht
CsN_3	"	—	leicht	
TlN_3	gelb	tetragonal mit K und Rb isomorph	schwer	schmilzt beim Erhitzen explodiert durch Schlag
$Cu(N_3)_2$	braun	—	"	sehr explosiv
AgN_3	farblos	—	"	sehr explosiv, schmilzt gegen 250°
$Be(N_3)_2$	nur in wäßriger Lösung bekannt, die sich beim Eindampfen zersetzt			
$Mg(N_3)_2$	farblos	—	leicht	sehr explosiv
$Ca(N_3)_2$	"	} rhombisch isomorph	leicht (hygroskop.)	} verpuffen beim Erhitzen, explodieren nicht durch Schlag
$Sr(N_3)_2$	"		" "	
$Ba(N_3)_2 . H_2O$	"		leicht	
$Cd(N_3)_2$	hellgelb	—	"	verpufft beim Erhitzen, durch Schlag expl. nicht
HgN_3	farblos	Nadeln	unlöslich	sehr explosiv
$Hg(N_3)_2$	farblos	Nadeln	löslich i. d. Wärme	sehr explosiv
$Pb(N_3)_2$	"	—	schwer	explosiv

Y, La, Di, Ce, Sn, Zn, Cr, Mn, Fe, Ni und Co liefern nur basische Salze, aus Aluminiumsalzen und NaN_3 wird nur Aluminiumhydroxyd gefällt, ähnlich verhalten sich Zirkon- und Thoriumsalze. Von Doppelsalzen sind bekannt: $Co(N_3)_2 \cdot KN_3$, $Co(N_3)_2 \cdot NH_4N_3$ (hellblau) und $Ni(N_3)_2 \cdot KN_3$ (?). Gold- und Platinsalze liefern mit Alkaliaziden klare Lösungen, in welchen wahrscheinlich Doppelazide von sehr explosiver Natur enthalten sind.

Jodazid. Dieses erst vor kurzer Zeit dargestellte Derivat des Azidringes (Hantzsch[1115]) entsteht durch Digerieren einer wäßrigen Suspension von Azidsilber mit ätherischer Jodlösung, wobei man schnell und bei niedriger Temperatur arbeiten muß. Die ätherische farblose Lösung hinterläßt, wenn man nach dem Trocknen den Äther durch einen Luftstrom verjagt, das Jodazid als festen, farblosen (zuweilen durch etwas Jod gefärbten) Körper, welcher sich von dem Jodstickstoff außer durch die Farblosigkeit, durch den stechenden an Jodcyan erinnernden Geruch und die leichte Löslichkeit nicht nur in organischen Lösungsmitteln, sondern auch in Wasser unterscheidet. Das Jodazid ist außerordentlich leicht zersetzlich und explosibel: in festem Zustande und in wasserfreien Lösungsmitteln liefert es Jod und Stickstoff; durch Wasser wird es so hydrolysiert, daß Wasserstoff an den Azidring und OH an das Jod tritt:

$$N_3J + HOH = N_3H + JOH.$$

Im Sinne der Auffassung von Abegg[1116]) heißt das, daß Jod hier der positive Bestandteil der Molekel ist; zu gleicher Zeit erklärt das auch die auf S. 213 hervorgehobene Unmöglichkeit, AgN_3 mit JN_3 zur AgJ-Bildung zu bringen.

V. Verbindungen mit mehr als drei aneinander gebundenen Stickstoffatomen

sind nur spärlich bekannt; das dem Butan $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ entsprechende Buzan $NH_2-NH-NH-NH_2$ kennt man bloß in Form ringförmig gebundener organischer Verbindungen (z. B. in der Gruppe der Tetrazine); auch die den Butylenen entsprechenden Buzylene $NH_2-N=N-NH_2$ und $NH=N-NH-NH_2$ (vgl. S. 210) sind bloß in Form organischer Derivate bekannt; dasselbe gilt endlich für Abkömmlinge der doppelt ungesättigten Kette $NH=N-N=NH$.

Fünfgliedrige Stickstoffketten liegen vor in den Bisdiazoamidoverbindungen $RN=N-\overset{\displaystyle R_1}{\overset{|}{N}}-N=N\cdot R$ und die längsten bis jetzt in der N-Reihe bekannten, die achtgliedrigen, in den Oxydationsprodukten gewisser Buzylene

$$R\cdot N=N-NR-NH_2,$$

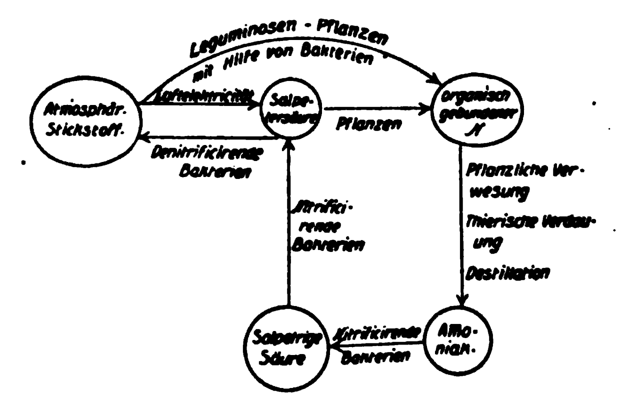
die sich (Wohl[1117])) zu $R\cdot N=N-NR-N=N-NR-N=NR$ zusammenfügen lassen. Die Derivate dieses sog. Oktazens zeichnen sich durch eine außerordentlich große Zersetzlichkeit aus.

VI. Kreislauf des Stickstoffs in der Natur. Problem der Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs.

Unter den zahlreichen organischen und anorganischen Derivaten des Stickstoffs gibt es viele, die bloß ein rein wissenschaftliches Interesse beanspruchen; es gibt aber auch eine ganze Anzahl solcher, denen eine enorme praktische Bedeutung zukommt: stickstoffhaltige organische Verbindungen (vor allem aus der Eiweißgruppe) braucht z. B. der tierische Or-

ganismus zu seinem Lebensunterhalt; stickstoffhaltiger Verbindungen, vor allem des Ammoniaks und der Salpetersäure, bedient sich ferner die chemische Industrie in ausgedehntestem Maße in ihren verschiedenen Zweigen (zur Fabrikation der Schwefelsäure, zur Herstellung von Soda, zur Darstellung von Explosivstoffen, von Farbstoffen, von Genuß- und Arzneimitteln). Suchen wir nach der Quelle, aus welcher bis jetzt der Bedarf des Menschen und der Tiere an Stickstoffverbindungen gedeckt wurde, so werden wir direkt nicht auf den in der Atmosphäre in unerschöpflicher Menge vorhandenen, chemisch aber indifferenten elementaren Stickstoff, sondern vielmehr auf die Pflanzenwelt geführt: durch Verzehrung von Pflanzen wird bei den tierischen Organismen der Bedarf an Eiweiß gedeckt; durch Verwesung und Zerstörung pflanzlicher Organismen (eventuell unter Zuhilfenahme künstlicher Operationen, wie der Destillation der Kohle) werden aus ihrer stickstoffhaltigen Substanz einfache N-Derivate, vor allem das Ammoniak gebildet; die Verdauung führt im tierischen Organismus die komplizierten, dem Pflanzenreich entnommenen Stickstoffverbindungen in einfachere (z. B. Harnstoff) über, aus denen weiter leicht Ammoniak entsteht. Unter Mitwirkung bestimmter Bakterienarten (sog. nitrifizierender Bakterien) wird endlich das Ammoniak — auf dem Weg über die salpetrige Säure — in Salpetersäure resp. deren Salze übergeführt, aus denen die Pflanze von neuem die komplizierten Stickstoffsubstanzen aufbauen kann.

Indirekt ist es nun allerdings der atmosphärische Stickstoff, der vom Menschen nutzbar gemacht wird: denn aus der Atmosphäre schöpft die Pflanze (soweit sie nicht die im Boden befindlichen Vorräte an Salpetersäure benutzt) die ganze Menge des Stickstoffs, dessen sie bedarf: das, was bis jetzt vom Menschen in größerem Maßstabe nicht durchgeführt wurde — die Überführung des ungebundenen Stickstoffs in gebundene Form —, das besorgen die Pflanzen von jeher, und zwar vollzieht sich dieser Prozeß auf zweierlei Weisen: die einen, weniger zahlreichen Pflanzen (die Leguminosen und vielleicht einige andere) sind imstande, mit Hilfe von Bakterien direkt den atmosphärischen Stickstoff zu binden und ihn weiter zu verarbeiten; die anderen schöpfen ihn aus einer besonderen, zwar spärlich, aber unaufhaltsam fließenden Quelle. Wie S. 143 u. 155 bereits erwähnt worden ist, bilden sich in der Atmosphäre dauernd kleine Mengen von Stickstoffsauerstoffverbindungen; diese werden durch Sauerstoff und Feuchtigkeit weiter verändert und in Form von salpetersauren Salzen von den Pflanzen resorbiert. Im übrigen bedienen



sie sich zum Aufbau des Ammoniaks, wahrscheinlich nachdem dasselbe zu HNO_3 oxydiert worden ist. Aus dem Gesagten folgt zunächst, daß die Salpetersäure ähnlich der Kohlensäure das Anfangs- und Endglied eines Kreisprozesses in der Natur darstellt; fügt man noch die Tatsache hinzu, daß ein großer Teil der Salpetersäure auf der Erdoberfläche unter dem Einfluß wiederum bestimmter Bakterien (der sog. denitrifizierenden Bakterien) zu elementarem Stickstoff reduziert wird, so läßt sich aus vorstehendem Schema ein annäherndes Bild von der Gesamtumwandlung geben, die der Stickstoff in der Natur erleidet.

Für die Hervorbringung organischer stickstoffhaltiger Substanz bedarf also die Pflanze — abgesehen von der Klasse der Leguminosen — im wesentlichen derselben zwei anorganischen Verbindungen (des Ammoniaks und der Salpetersäure), die auch für die Bedürfnisse der Technik in erster Linie in Betracht kommen; und wenn man eine höhere Ernte erzielen will — was durch die stetig zunehmende Bevölkerung aller Länder und die steigenden Ansprüche an bessere Ernährung bedingt wird, — wenn man das betreiben will, was man als intensive Landwirtschaft bezeichnet, so muß man den Pflanzen mehr Ammoniak oder besser noch mehr Salpetersäure zuführen, als ihnen von der Natur geboten wird, man muß zur künstlichen Ammoniak- oder Salpeterdüngung schreiten. Daß man bis jetzt den nach gleicher Richtung sich erstreckenden Bedürfnissen der Industrie und Landwirtschaft hat gerecht werden können, lag daran, daß von früheren Zeiten her große Vorräte an den beiden wichtigen Substanzen vorhanden waren, die sowohl für die Zwecke der Industrie wie auch für die der Landwirtschaft verwendet werden konnten: die mächtigen auf S. 155 erwähnten Salpeterlager von Chile konnten den beiderseitigen Bedarf an Salpetersäure, das aus Steinkohlen leicht zu gewinnende Ammoniakwasser den Bedarf an Ammoniak decken.

Wenn nun in neuerer Zeit das sog. „Stickstoffproblem" aufgetaucht ist, so hat das darin seinen Grund, daß weder die Vorräte an Chilesalpeter noch die Vorräte der Ammoniak liefernden Steinkohlen unerschöpflich sind und früher oder später der Zeitpunkt eintreten muß, wo beide Quellen anfangen zu versagen. Liegt dieser Zeitpunkt für die Steinkohlen auch in etwas weiterer Ferne, so ist er für den Salpeter doch nicht mehr sehr entfernt (er dürfte um das Jahr 1940 herum liegen) und von den beiden Problemen, dem „Ammoniakproblem" und dem „Salpetersäureproblem", in welche sich das Stickstoffhauptproblem gliedert, ist das letztere als das aktuellere zu betrachten.

Was die Vermehrung des Salpetersäurevorrats auf der Erde betrifft, so gibt es verschiedene Wege, die zum Ziele führen sollten. Der eine dürfte darin bestehen, daß man nach Möglichkeit die Ursachen ausschaltet, die nutzlose Salpetersäureverluste herbeiführen, d. h. daß man der Tätigkeit der denitrifizierenden Bakterien entgegenwirkt; eine Lösung dieser Aufgabe, die auf mehr bakteriologischem Wege liegt, ist bisher nicht erfolgt. Ein zweiter Weg könnte darin bestehen, daß man das immer noch reichlich zur Verfügung stehende Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert; auch dieses Problem ist, wie auf S. 67 geschildert, bereits in Angriff genommen, aber noch nicht vollkommen gelöst worden. Ein dritter Weg endlich, der prinzipiell wohl der einfachste ist, bietet sich in der Synthese der Salpetersäure aus den in beliebiger Menge in der Luft zur Verfügung stehenden Elementen: dem Stickstoff und dem Sauerstoff. Dieser Weg ist nun in neuerer Zeit eifrig beschritten worden und es kann das Problem der sog. Luftverbrennung im großen Ganzen wohl als gelöst betrachtet werden.

Die wissenschaftlichen Grundlagen dieses Prozesses sind sehr einfach und wurden bereits ausführlich in dem Kapitel über Stickoxyd besprochen. Das Gleichgewicht der Reaktion

$$N + O \rightleftarrows NO$$

verschiebt sich mit steigender Temperatur von links nach rechts, mit sinkender von rechts nach links; es kann aber bei schneller Abkühlung das bei höherer Temperatur eingetretene Gleichgewicht vermöge der Trägheit des einmal gebildeten Stickoxyds festgehalten werden und durch Zufuhr von Luft und Wasser läßt sich das Stickoxyd weiter in Salpetersäure verwandeln. Die Ausbeute an letzterer muß also um so größer sein, auf je höhere Temperatur die Luft erhitzt, je schneller sie dann abkühlt, und je vollkommener das NO zu NO_3H weiter oxydiert und hydratisiert wird.

Nachdem zuerst Cavendish und Priestley die Verbrennungsfähigkeit des Stickstoffs beobachtet hatten, nachdem vom ersteren gezeigt worden war, daß man beim Durchschicken des elektrischen Funkens durch über Ätzkali befindliche Luft Salpeter bereiten kann, ruhten die Versuche über die praktische Verwendung dieser Stickstoffverbrennung sehr lange Zeit und wurden erst in den neunziger Jahren des 19. Jahrhunderts wieder aufgenommen. Im Jahre 1892 zeigte Crookes, daß die Stickoxydbildung aus Luft zweckmäßig mit Hilfe der von einem Hochspannungsbogen gelieferten Wärme bewerkstelligt werden kann, um dieselbe Zeit begann F. v. Lepel[563]) seine Versuche über die Oxydation des Luftstickstoffs durch Induktionsfunken, und bald darauf gelang es Lord Rayleigh[1118]), in einer etwas größer angelegten Versuchsanlage zu zeigen, daß man mit Hilfe des Hochspannungsbogens mit dem Aufwand einer Kilowattstunde 50 g Salpetersäure gewinnen kann. Durch die Versuche von Mc. Dougall und Howley[1119]), ferner durch die von Muthmann und Hofer[564]) wurde es immer offenkundiger, daß es sich beim Lichtbogen im wesentlichen um eine Wärmewirkung handelt, daß die Wirksamkeit des Lichtbogens um so größer ist, je höher seine Temperatur ist, und je schneller die verbrennende Luft aus seiner Zone (zwecks Abkühlung) entfernt wird, und diese Erkenntnis ergab auch die Grundlage für Versuche, die in größerem Maßstabe ausgeführt wurden.[1120]) Man nahm sie einerseits in Amerika nach dem Verfahren von Bradley und Lovejoy, andererseits in Norwegen nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde in Angriff. Beiden Verfahren liegt die Idee zugrunde, nicht etwa einen stationären, verhältmäßig kurzen und dicken Bogen zu verwenden, sondern lange und dünne Bogen zu erzeugen, in denen die Region hoher Temperatur eine möglichst große Oberfläche besitzt, welche sich nur für kurze Zeit entzünden, dann abreißen und folglich die Anteile der Luft, mit denen sie in Berührung kommen, nur sehr kurze Zeit erhitzen; die Strahlungsverluste werden hierbei geringer, die Abkühlungsgeschwindigkeit der Luft wird größer. Das Bradley-Lovejoysche Verfahren, welches im Prinzip darauf beruht, daß zwei runde konzentrische Elektroden, die mit Spitzen versehen sind, gegeneinander rotieren, scheint sich wegen der Kostspieligkeit der apparativen Einrichtung nicht bewährt zu haben. Um so hoffnungsvoller gestaltet sich das Verfahren von Birkeland und Eyde, bei welchem ein durch einen Wechselstrom erzeugter Bogen von einem Magnetfeld von der Erzeugungsstelle fortwährend weggeblasen wird. Die bisher erzielte Ausbeute an Salpetersäure beträgt im großen 600 kg pro Kilowatt-

jahr[1121]) und es läßt sich leicht zeigen (Haber[1122])), daß dies etwas über 50% der theoretischen Ausbeute beträgt.

Nehmen wir als Temperatur des Lichtbogens 4200° (abs.) an, so ergibt sich für diese Temperatur die Konstante K des Gleichgewichts nach Nernst $\frac{[NO]}{[N_2]^{1/2} \cdot [O_2]^{1/2}} = K$ zu 0,234, was einem Gehalt von beinahe 10% NO entspricht. 100 Mole Sauerstoff und Stickstoff muß man also, damit sie 10 Mole = 300 g NO, d. h. bei weiterer Verarbeitung 630 g HNO_3 liefern, 1. auf 4200° erwärmen, was unter der Berücksichtigung der Formel

$$c_p = 6{,}8 + 0{,}0006\,t$$

für die spezifische Wärme eines permanenten Gases 3914400 cal erfordert, und 2. muß man dem Gas die zehnfache Bildungswärme des NO, d. h. 216000 cal zuführen. Zusammen ergibt dies 4130400 cal = 17286 Kilowattsekunden = 4,71 Kilowattstunden. Für ein Kilowattjahr folgt daraus die theoretische Ausbeute von ca. 1124 kg HNO_3, d. h. etwa das Doppelte des im Durchschnitt bisher Erreichten. Verbesserungsfähig ist vor allem noch die Umwandlung des NO in HNO_3, die ja leicht unter Stickstoffverlusten erfolgt (vgl. beim Stickoxyd und der Salpetersäure).

Scheinbar mit ebenso gutem Erfolg wie das Salpetersäuerproblem ist in neuerer Zeit auch das momentan weniger aktuelle Ammoniakproblem in Angriff genommen worden.

Wie bereits S. 65 erwähnt, ist das Ammoniak im Gegensatz zum Stickoxyd eine exotherme Verbindung und das Gleichgewicht der Reaktion

$$N + H_3 \rightleftarrows NH_3,$$

welches bei niederer Temperatur zugunsten der Ammoniakbildung liegt, verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der linken Seite der Gleichung. Eine direkte bequeme Ammoniaksynthese aus den Elementen ist also nur bei niedriger Temperatur und zwar, in Anbetracht der bei niedrigen Temperaturen geringen Reaktionsgeschwindigkeit, wohl nur mit Hilfe eines passenden Katalysators zu erwarten. Bis jetzt wurde ein solcher Katalysator noch nicht gefunden und bei den Versuchen, den ungebundenen atmosphärischen Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, mußte daher ein Umweg eingeschlagen werden: man war bestrebt, eine möglichst glatt und schnell verlaufende Vereinigung des Stickstoffs mit einem Element (oder einer Verbindung) zu erreichen, von denen dann hinterher der Stickstoff wiederum leicht in Form von Ammoniak abgespalten werden konnte.

Zu solchen Körpern, mit denen der Stickstoff sich leicht verbindet, gehören ja gewisse Metalle (z. B. Bor, Magnesium), ferner Gemenge von Kohle und reduzierbaren Metallverbindungen, endlich Verbindungen von Metallen mit Kohlenstoff (Metallcarbide).

Nachdem zuerst von Desfosses[1123]), später von Fownes[1124]) und schließlich von Bunsen und Playfair[1125]) gezeigt worden war, daß Stickstoff von einem Gemenge von Kohle und feuerbeständigem Alkali bei höherer Temperatur aufgenommen wird unter Bildung von Cyanverbindungen, aus welchen man Ammoniak gewinnen kann, wurde von verschiedenen Seiten (Marguerite und Sourdeval, L. Mond und Solvay) versucht, die Reaktion unter Benutzung von Ätzbaryt ins große zu übertragen. Es scheiterten aber die Versuche an der geringen Widerstandsfähigkeit der Apparate bei so hoher Temperatur. Als dann im Jahre 1894 die Metallcarbide leicht zugängliche

Verbindungen wurden, erinnerte man sich der Tatsache, daß das Wasserstoffcarbid (Acetylen) C_2H_2 die Fähigkeit besitzt, sich mit dem Stickstoff zu Blausäure zu vereinigen und übertrug die Reaktion auf die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen. Den Bemühungen Franks und Caros[1126]) gelang es, sie zuerst beim Bariumcarbid zu realisieren, wo sie in der zu erwartenden Weise zu Bariumcyanid führt; unerwartet war hingegen das Resultat, welches sich bei dem noch leichter zugänglichen Calciumcarbid ergab: an Stelle von Calciumcyanid entsteht hier unter Abgabe von Kohlenstoff eine Verbindung, welche beim Barium nur als Nebenprodukt gebildet wird, Calciumcyanamid

$$C_2Ca + N_2 = CaN \cdot CN + C$$

und diese Verbindung spaltet ihren Stickstoff so leicht als Ammoniak ab, daß sie direkt der Landwirtschaft als Düngemittel zugeführt werden kann; der Bedarf an dem für die Stickstoffdüngung erforderlichen Stickstoff kann durch sie zum großen Teil gedeckt werden.

Literatur.

1) Young, Sill. Amer. Journ. (3) **4**, 356, 1871.
2) Draper, Sill. Amer. Journ. (3) **14**, 89, 1876.
3) Fievez, Phil. Mag. (5) **9**, 309, 1880.
4) Boussingault, Compt. rend. **53**, 77, 1861.
5) Hantzsch, In den letzten 8 Jahrgängen der Berichte (1899—1906).
6) Brühl, Ztschr. phys. Chem. **22**, 373, 1897; **25**, 577, 1898; **26**, 47, 1898.
7) Leduc, Compt. rend. **123**, 805, 1896.
8) Ragsby, Jahresb. der k. k. geol. Reichsanstalt **4**, 630.
9) Bamberger und Langsiedel, Wien. Monatshefte **19**, 114, 1898.
10) Bunsen, Gasometr. Methoden, 2. Aufl. (Braunschweig 1877), S. 79.
11) Smith, Journ. prakt. Chem. **55**, 110, 1852.
12) Parmentier und Hurion, Compt. rend. **130**, 1190, 1900.
13) Nasini und Anderlini, Gazz. chim. ital. **25**, II, 508, 1895.
14) Hartley, Journ. Chem. Soc. **29**, 137, 1876; **30**, 237, 1876.
15) Becchi, Ber. **11**, 1690, 1878.
16) Tilden, Proc. Roy. Soc. **60**, 453, 1897.
17) Dumas und Boussingault, Compt. rend. **12**, 1005, 1841.
18) Jolly, Wied. Ann. **6**, 520, 1879.
19) Lupton, Chem. News **33**, 90, 1875.
20) Hullet, Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 1415, 1906.
21) Brunner, Pogg. Ann. **27**, 1, 1833.
22) Dumoulin, Jahresber. **1851**, 321.
23) Liebig, Lieb. Ann. **77**, 107, 1851.
24) Berthelot, Bull. Soc. Chim. (2) **13**, 314, 1876.
25) Flight, Chem. News **45**, 105, 1882.
26) Baly, Phil. Mag. (5) **49**, 517, 1900.
27) Inglis, Phil. Mag. (6) **11**, 640, 1906; Inglis und Coates, Journ. Chem. Soc. **89**, 886, 1906.
28) Anderson, Chem. News **5**, 246, 1862.
29) v. Knorre, Die Chem. Ind. **25**, 531, 1902.
30) Mai, Ber. **34**, 3805, 1901.
31) Pelouze, Ann. Chim. Phys. (3) **2**, 49, 1841.
32) Baxter und Hickey, Amer. Chem. Journ. **33**, 300, 1905.
33) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **64**, 95, 1899.
34) Leduc, Compt. rend. **113**, 71, 186, 1891.
35) Rayleigh, Chem. News **67**, 183-212, 1893.
36) Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62**, 209, 1898.
37) Gautier, Ann. Chim. Phys. (7) **22**, 5, 1901.
38) Rayleigh, Phil. Mag. (6) **3**, 416, 1902.

39) Leduc, Compt. rend. **135**, 860, 1332, 1902.
40) Leduc, Compt. rend. **126**, 413, 1898.
41) Jolly, Pogg. Ann. Jubelband, S. 82, 1874.
42) v. Meyer, Ber. **13**, 2019, 1880.
43) Jaquerod und Perrot, Compt. rend. **138**, 1032, 1904.
44) Cailletet, Compt. rend. **88**, 61, 1879.
45) Amagat, Compt. rend. **88**, 336, 1879; **89**, 437, 1879; **90**, 995, 1880; **95**, 638, 1882; **107**, 522, 1888; **111**, 871, 1890; Ann. Chim. Phys. (6) **29**, 68, 505, 1893
46) Rayleigh, Ztschr. phys. Chem. **37**, 712, 1901; **41**, 71, 1902; **52**, 705, 1905; Proc. Roy. Soc. **73**, 153, 1904; **74**, 446, 1905.
47) Chappuis, Trav. et Mém. de Bureau Intern. d. Poids et Mes. Bd. **8**, 1903.
48) Bestelmeyer und Valentiner, Drudes Ann. **15**, 60, 1904.
49) Graham, Phil. Trans. **1846**, 573.
50) v. Obermeyer, Wien. Akad. Ber. **71** (2), 281, 1875.
51) Bestelmeyer, Drudes Ann. **13**, 944, 1904.
52) Cailletet, Compt. rend. **85**, 1270, 1877.
53) Berthelot, Compt. rend. **85**, 1271, 1877.
54) Wróblewski und Olszewski, Wied. Ann. **20**, 243, 1883; Olszewski, Compt. rend. **98**, 913, 1884.
55) Olszewski, Compt. rend. **99**, 133, 1884.
56) Wróblewski, Compt. rend. **100**, 979, 1885.
57) Dewar, Proc. Roy. Soc. **73**, 251, 1904.
58) Fischer und Alt, Drudes Ann. **9**, 1148, 1902.
59) Wróblewski, Compt. rend. **102**, 1010, 1886.
60) Olszewski, Wied. Ann. **31**, 58, 1887.
61) Drugmann und Ramsay, Journ. Chem. Soc. **77**, 1228, 1898.
62) Baly und Donnan, Journ. Chem. Soc. **81**, 912, 1902.
63) Inglis und Coates, Journ. Chem. Soc. **89**, 886, 1906.
64) Olszewski, Compt. rend. **100**, 350, 1885.
65) Estreicher, Anz. Akad. Krakau **1903**, 831.
66) Regnault, Mém. de l'acad. **1862**, 215; Jahresber. **1863**, 82.
67) Holborn und Austin, Berl. Akad. Ber. **1905**, 175.
68) Alt, Drudes Ann. **13**, 1010, 1904.
69) Valentiner, Drudes Ann. **15**, 74, 1904.
70) Shearer, Phys. Rev. **17**, 124, 471, 1903.
71) Estreicher, Phys. Ztschr. **6**, 346, 1905.
72) Ramsay und Travers, Ztschr. phys. Chem. **25**, 100, 1898.
73) Liveing und Dewar, Phil. Mag. (5) **36**, 328, 1893.
74) H. Becquerel, Compt. rend. **90**, 1407, 1880.
75) Kundt und Röntgen, Wied. Ann. **10**, 257, 1880.
76) Bunsen, Gasom. Methoden, 2. Aufl. (Braunschweig 1877), S. 209.
77) Bohr und Bock, Wied. Ann. **44**, 318, 1891.
78) Winkler, Ztschr. phys. Chem. **9**, 171, 1892.
79) Carius, Lieb. Ann. **94**, 136, 1855.
80) Gniewosz und Walfisz, Ztschr. phys. Chem. **1**, 70, 1887.
81) Just, Ztschr. phys. Chem. **37**, 342, 1901.
82) Braun, Ztschr. phys. Chem. **33**, 721, 1900.
83) Levi, Gazz. chim. ital. **31**, II, 513, 1901.
84) Bohr, Compt. rend. **124**, 414, 1897.
85) Stock, Ber. **37**, 1432, 1904.
86) Kohlschütter und Vogdt, Ber. **38**, 1419, 2992, 1905.
87) Dewar, Compt. rend. **139**, 262, 1904.
88) Berthelot, Bull. Soc. Chim. (2) **11**, 449, 1869.
89) Vgl. darüber zahlreiche Literaturangaben in Spiegels Stickstoff, S. 278.
90) Bunsen, Lieb. Ann. **63**, 8, 1847; **65**, 70, 1848.
91) Scacchi, Ann. min. (4) **17**, 323, 1849.
92) Ranieri, Lieb. Ann. **104**, 338, 1857.
93) v. Waltershausen, Phys.-geogr. Skizze v. Island. Göttingen 1847.
94) St. Claire-Deville, Bull. géolog. (2) **14**, 263, 1856.

95) Dauberry, Edinb. Philos. Journ. **55**, 276, 1853.
96) Hare, Journ. Pharm. **24**, 136, 1838.
97) Kuhlmann, Lieb. Ann. **29**, 272, 1839.
98) Reiset, Compt. rend. **15**, 154, 1842.
99) Faraday, Quart. Journ. **19**, 16, 1825.
100) Berthelot, Bull. Soc. Chim. (2) **9**, 178, 1868.
101) Varrentrapp und Will, Lieb. Ann. **39**, 257, 1839.
102) Erlwein, Ztschr. Elektrochem. **12**, 551, 1906.
103) Vogel, N. Rep. Pharm. **4**, 244, 1854.
104) Weyl, Pogg. Ann. **123**, 362, 1864.
104a) Stas, Unters. über chem. Prop., Leipzig 1867, S. 52.
105) Leduc, Compt. rend. **125**, 571, 1897.
106) Guye und Pintza, Compt. rend. **141**, 51, 1905.
107) Roth, Wied. Ann. **11**, 1, 1880.
108) Perman, Proc. Roy. Soc. **78** A, 28, 1906.
109) Rayleigh Ztschr. phys. Chem. **52**, 705, 1905.
110) Jacquerod und Scheuer, Compt. rend. **140**, 1384, 1905.
111) Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1, 1875.
112) Winkelmann, Pogg. Ann. **156**, 497, 1875.
113) Vgl. die Zusammenstellung bei Brühl, Ztschr. phys. Chem. **7**, 25, 1891.
114) Faraday, Phil. Trans. **1823**, 89; vgl. auch Quart. Journ. of Sc. **16**, 229, 1823.
115) Bunsen, Pogg. Ann. **46**, 102, 1862.
116) Liquid air and the Liquefaction of Gases von T. O'Connor Sloane.
117) Lange, Chem. Ind. **21**, 191, 1898.
118) Loir und Drion, Bull. Soc. Chim. **1861**, 189.
119) Joannis, Compt. rend. **115**, 820, 1893.
120) Regnault, Jahresber. **1863**, 70.
121) Gibbs, Journ. Am. Chem. Soc. **27**, 851, 1904.
122) Brill, Drudes Ann. **21**, 170, 1906.
123) Andréeff, Lieb. Ann. **110**, 9, 1859.
124) Jolly, Lieb. Ann. **117**, 181, 1861.
125) Lange, Ztschr. f. Kälteindustrie **5**, 39, 1898.
126) Drewes, Dissertation, Hannover 1903.
127) Dieterici, Ztschr. f. Kälteindustrie **1904**, 1.
128) Pictet, Beiblätter **11**, 629, 1887.
129) Blümke, Wied. Ann. **34**, 10, 1888.
130) Dewar, Phil. Mag. (5) **18**, 210, 1884.
131) Vincent und Chappuis, Journ. de Phys. (2) **5**, 58, 1886.
132) v. Strombeck, Journ. Frankl. Inst. **1891**, 131.
133) Lüdeking und Starr, Am. Journ. of Sc. (3) **45**, 200, 1893.
134) Elleau und Ennis, Journ. Frankl. Inst. **1898**, 145; Beiblätter **22**, 765, 1898.
135) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. **37**, 339, 1884.
136) Ladenburg und Krügel, Ber. **33**, 637, 1900.
137) Cady, Journ. phys. Chem. **1**, 707, 1896.
138) Goodwin und Thompson, Phys. Rev. **8**, 38, 1899.
139) Frenzel, Ztschr. Elektrochem. **6**, 486, 1900.
140) Franklin und Kraus, Am. Chem. Journ. **23**, 277, 1900.
141) Franklin und Kraus, Am. Chem. Journ. **21**, 8, 1899.
142) Thomsen, Thermochem. Unters. 1906, S. 143.
143) Haber und van Oordt, Ztschr. anorg. Chem. **44**, 356, 1905.
144) Regnault, Ann. Chim. Phys. (4) **24**, 375, 1871.
145) de Forcrand, Compt. rend. **134**, 768, 1902.
146) Massol, Compt. rend. **134**, 653, 1902.
147) Mallett, Am. Chem. Journ. **19**, 804, 1897.
148) Carius, Lieb. Ann. **99**, 129, 1856.
149) Roscoe und Dittmar, Lieb. Ann. **112**, 327, 1859.
150) Sims, Lieb. Ann. **118**, 333, 1861.
151) Watts, Ann. Suppl. **3**, 227, 1864.
152) Raoult, Ann. Chim. Phys. (5) **1**, 262, 1874.

153) Doyer, Ztschr. phys. Chem. 6, 486, 1890.
154) Gaus, Ztschr. anorg. Chem. 25, 236, 1900.
155) Perman, Journ. Chem. Soc. 79, 718, 1901; 83, 1168, 1903.
156) Abegg und Riesenfeld, Ztschr. phys. Chem. 40, 84, 1902; Riesenfeld, Ztschr. phys. Chem. 45, 462, 1903.
157) Locke und Forssall, Am. Chem. Journ. 31, 268, 1904.
158) Carius, Lieb. Ann. 99, 164, 1856.
159) Grüneberg, Chem. Ind. 12, 97, 1889.
160) Wachsmuth, Arch. Pharm. (3) 8, 510, 1876.
161) Smith, Chem. Ind. 6, 2, 1883.
162) Lunge und Wiernick, Ztschr. angew. Chem. 2, 181, 1889.
163) Rüdorf, Pogg. Ann. 116, 55, 1862.
164) Pickering, Journ. Chem. Soc. 63, 141, 1891.
165) Guthrie, Phil. Mag. (5) 18, 22, 105, 1884.
166) Thomsen, Th. U. 1906, S. 10.
167) Berthelot, Ann. Chim. Phys (5) 4, 526, 1875.
168) Thomsen, Th. U. 1906, S. 45.
169) Deléphine, Journ. Pharm. (5) 25, 496, 1892.
170) Pagliani und Emo, Atti R. Accad. Torino 18, 67, 1882; Beibl. 8, 18, 1884.
171) Herz und Fischer, Ber. 37, 4746, 1904.
172) Tiomfejew und Brylik, Chem. Centralbl. 1905, II, 431.
173) Müller, Ber. 24, Ref. 611, 1891.
174) Gore, Proc. Roy. Soc. 20, 441, 1872; 21, 140, 1873.
175) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 820, 1898.
176) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 20, 836, 1898.
177) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 23, 277, 1900; 24, 83, 1900; Journ. Amer. Chem. Soc. 27 191, 1905.
178) Franklin und Cady, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 499, 1904.
179) Goodwin und Thompson, Phys. Rev. 8, 38, 1899.
180) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 23, 277, 1900.
181) Franklin und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 191, 1905.
182) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. 24, 83, 1900.
183) Eversheim, Drudes Ann. 13, 492, 1904.
184) Cady, Journ. of phys. Chem. 9, 477, 1905.
185) Grove, Lieb. Ann. 63, 1, 1847.
186) Buff und Hofmann, Lieb. Ann. 113, 129, 1860.
187) Hofmann, Ber. 23, 3303, 1890.
188) St. Claire-Deville, Compt. rend. 60, 317, 1865; Lieb. Ann. 135, 94, 1865.
189) Donkin, Proc. Roy. Soc. 8, 281, 1853.
190) Morren, Compt. rend. 48, 342, 1859.
191) Perrot, Compt. rend. 49, 204, 1859.
192) Thénard, Gilb. Ann. 46, 267, 1814.
193) Troost und Deville, Compt. rend. 56, 891, 1863; Lieb. Ann. 127, 274, 1863.
194) Ramsay und Young, Journ. Chem. Soc. 45, 891, 1884.
195) Haber und van Ordt, Ztschr. anorg. Chem. 44, 341, 1905.
196) Perman und Atkinson, Proc. Roy. Soc. 74, 110, 1904; Perman, Proc. Roy. Soc. 76, A, 167, 1905.
197) Berthelot, Compt. rend. 140, 1153, 1905; Ann. Chim. Phys. (8) 6, 174, 1905.
198) Perman und Atkinson, Proc. Roy. Soc. 74, 110, 1904.
199) Baur, Ztschr. anorg. Chem. 29, 305, 1902.
200) Frenzel, Zft. anorg. Ch. 32, 319, 1902.
201) Warburg und Regener, Berl. Akad. Ber. 1904, 1228.
202) Pohl, Ber. Phys. Ges. 4, 10, 1906.
203) Henry, Gilb. Ann. 36, 291, 1810.
204) Henry, Ann. Philos. 25, 416, 1825.
205) Döbereiner, Lieb. Ann. 1, 29, 1832.
206) Kuhlmann, Lieb. Ann. 29, 281, 1839.
207) Schönbein, Journ. pr. Chem. 70, 129, 1859.
208) Kraut, Lieb. Ann. 136, 69, 1856.

209) Tessié du Motay, Ber. **4**, 891, 1871.
210) Schwarz, Dingl. Journ. **218**, 219, 1875.
211) Ostwald, Engl. Pat. 698.
212) Bayer & Co., D. R. P. 168272.
213) Schmidt und Böcker, Ber. **39**, 1366, 1906.
214) Die Oxydation des NH_3 durch atmosphärische Luft bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart verschiedener Katalysatoren (Metallen, Metalloxyden und Superoxyden) ist neuerdings von Smits (Proc. Chem. Soc. **22**, 39, 1906) untersucht worden.
215) Deville und Wöhler, Lieb. Ann. **105**, 67, 1858.
216) Hofmann, Lieb. Ann. **115**, 283, 1860.
217) Donny und Mareska, Compt. rend. **20**, 817, 1845.
218) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 344, 1904.
219) Bineau, Ann. Chim. Phys. (2) **67**, 225, 1838.
220) Hugot, Ann. Chim. Phys. (7) **21**, 5, 1900.
221) Stock, Ber. **36**, 1120, 1903.
222) Kuhlmann, Lieb. Ann. **38**, 62, 1841.
223) Langlois, Ann. Chim. Phys. (3) **1**, 111, 1841; Lieb. Ann. **38**, 64, 1841.
224) Weltzien, Lieb. Ann. **132**, 224, 1864.
225) Michaelis, Ztschr. f. Chem. (2) **6**, 460, 1870.
226) Ditte, Bull. Soc. Chim. (2) **13**, 319, 1870.
227) Uhrlaub, Pogg. Ann. **101**, 605, 1857.
228) St. Claire-Deville, Compt. rend. **66**, 183, 1868.
229) Joly, Bull. Soc. Chim. (2) **25**, 506, 1876.
230) Bischof, Schweigg. Journ. **43**, 257.
231) Soubeiran, Journ. Pharm. **13**, 329, 1827.
232) Besso und Rosset, Compt. rend. **142**, 633, 1906.
233) Werner, Lieb. Ann. **322**, 261, 1902; vgl. auch „Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorg. Chemie" (Braunschweig 1905), S. 26.
234) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. **1**, 110, 1887.
235) Bredig, Ztschr. phys. Chem. **13**, 289, 1894.
236) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
237) Goldschmidt, Ztschr. anorg. Chem. **28**, 97, 1901,
238) Kanitz, Ztschr. phys. Chem. **22**, 336, 1897.
239) Hantzsch und Sebaldt, Ztschr. phys. Chem. **30**, 258, 1899.
240) Perman, Journ. Chem. Soc. **73**, 511, 1898; **83**, 1168, 1903.
241) Frenzel, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 319, 1902.
242) Knorr, Ber. **32**, 729, 1899.
243) Ruff, Ber. **34**, 2604, 1901.
244) Moissan, Compt. rend. **133**, 713, 1901.
245) Moissan, Compt. rend. **133**, 715, 1901.
246) Moissan, Compt. rend. **133**, 771, 1901; Arch. néerl. sc. exact. et nat. (2) **6**, 460.
247) Berzelius, Gilb. Ann. **6**, 260, 1800.
248) Seebeck, Gehl. Journ. **5**, 482, 1808.
249) Davy, Phil. Trans. **1808**, 353; **1810**, 55.
250) Gay-Lussac und Thénard, Recherches phys. chim. **1**, 63.
251) Landolt, Lieb. Ann. Suppl. **6**, 346, 1868.
252) Le Blanc, Ztschr. phys. Chem. **5**, 467, 1890.
253) Pocklington, Electrician **41**, 457, 1898.
254) Coehn, Ztschr. anorg. Chem. **25**, 430, 1900.
255) Moissan, Compt. rend. **133**, 803, 1901.
256) Coehn, Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen **1906**, Heft 1; Z. f. Elektroch. **12**, 609, 1906.
257) Reychler, Ber. **28**, 555, 1895.
258) Konowalow, J. russ. Ch. Ges. **30**, 367, 1898; **31**, 910, 1899.
259) Gaus, Zeitschr. anorg. Ch. **25**, 236, 1900.
260) Bodländer, Dedekind-Festschrift, Braunschweig 1901.
261) Bodländer und Fittig, Zeitschr. phys. Ch. **39**. 597, 1901.
262) Dawson und Mc Crae, J. Chem. S. **77**, 1239, 1900; **79**, 493, 1069, 1072, 1901; Zeitschr. anorg. Ch. **26**, 94, 1901.

263) Abegg und Riesenfeld, Z. phys. Ch. 40, 84, 1902; 45, 461, 1903.
264) Euler, Ber. 36, 1854, 2878, 3400, 1903.
265) Locke und Forssall, Am. Ch. J. 31, 268, 1903.
266) Whitney und Melchor, J. Am. Chem. Soc. 25, 69, 1903.
267) Bonsdorff, Zeitschr. anorg. Ch. 41, 132, 1904.
267a) Isambert, Compt. rend. 66, 1259, 1868,
268) Matignon, Compt. rend. 128, 103, 1899.
269) Weyl, Pogg. Ann. 121, 601; 123, 350, 1864.
270) Seely, Chem. News 21, 2 65, 1870; 23, 169, 1871; 24, 223, 1871.
271) Gore, Proc. Roy. Soc. 20, 441, 1872; 21, 140, 1873.
272) Joannis, A. Ch. Ph. [8] 7, 5, 1906.
273) Hugot, C. r. 121, 206, 1895; 126, 1719, 1898; 129, 299, 388, 603, 1899.
274) Cady, Journ. of phys. Ch. 1, 707, 1896.
275) Moissan, Compt. rend. 127, 685, 911, 1898; 136, 1177, 1217, 1905.
276) Guntz, Compt. rend. 133, 874, 1209, 1901.
277) Mentrel, Compt. rend. 135, 740, 1905.
278) Skosarewski, J. russ. Ch. Ges. 36, 863, 1904.
279) Roederer, Bull. Soc. Ch. [3] 35, 715, 1906.
280) Rengade, Compt. rend. 140, 246, 1536, 1906.
281) Ruff und Geisel, Ber. 39, 828, 1906.
282) Franklin und Kraus, Am. Chem. J. 20, 837, 1898.
283) Joannis, Compt. rend. 112, 392, 1891.
284) Franklin und Stafford, Am. Chem. J. 28, 83, 1902.
285) Moissan, Compt. rend. 127, 685, 1898.
286) Franklin, Zeitschr. anorg. Ch. 46, 13, 1906.
287) Bredig, Zeitschr. phys. Ch. 13, 289, 1894.
287a) Davidsohn und Hantzsch, Ber. 31, 1612, 1898.
288) Menschutkin, Zeitschr. phys. Ch. 17, 193, 1895.
289) v. Braun, Ber. 33, 1438, 1900; 37, 2812, 1904.
289a) v. Braun und Steindorff, Ber. 38, 3094, 1905.
290) Vgl. eine Zusammenstellung der dahin zielenden Versuche bei Wedekind, Ber. 39, 485, 1906.
291) Hantzsch, Ber. 38, 2162, 1905.
292) Le Bel, Compt. rend. 112, 724, 1891; 129, 548, 1899; Ber. 33, 1003, 1900.
293) Pope und Peachey, J. Chem. Soc. 75, 1127, 1899.
294) Pope und Harvey, J. Chem. Soc. 79, 828, 1901.
295) Jones, J. Chem. Soc. 85, 223, 1904; Proc. Cambr. Ch. Soc. 13, 33, 1905.
296) Wedekind, Ber. 37, 2727, 1904; 38, 3428, 3933, 1905; Z. ph. Ch. 45, 235, 1903.
297) Franklin, Ztschr. anorg. Ch. 46, 1, 1905.
298) Rosenheim und Schütte, Ztschr. anorg. Chem. 26, 239, 1901.
299) Metzner, Compt. rend. 124, 32, 1897.
300) Joannis, Compt. rend. 135, 1106, 1902; 139, 364, 1904.
301) Hugot, Compt. rend. 136, 1670, 1903; 139, 54, 1904.
301a) vgl. z. B. Beilstein nnd Wigand, Ber. 16, 1267, 1883; Auerbach und Wolffenstein, Ber. 32, 2509, 1899; Mamlock und Wolffenstein, Ber. 34, 2499, 1901.
302) Stock und Blix, Ber. 34, 3039, 1901; 36, 319, 1903.
303) Stock und Hoffmann, Ber. 36, 314, 1903.
304) Blix und Wirbelbauer, Ber. 36, 4220, 1903.
305) Vgl. z. B. bei Abegg-Bodländer, Ztschr. anorg. Ch. 20, 453, 1899.
306) Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905. S. 147.
307) Moissan, Compt. rend. 136, 587, 1903.
308) Ruff und Geisel, Ber. 39, 828, 1905.
309) Franklin, Ztschr. anorg. Ch. 46, 1, 1905.
310) Hantzsch und Vögelen, Ber. 34, 3142, 1901.
311) Warren, Chem. News 55, 289, 1887.
312) Ruff und Geisel, Ber. 36, 2677, 1903.
313) Millon, A. Ch. Ph. [2] 69, 75, 1838.
314) Gattermann, Ber. 21, 751, 1888.

315) Dulong, Ann. Chim. 86, 37, 1813.
316) Noyes und Lyon, Am. Chem. J. 23, 460, 1900.
317) Balard, Ann. Chim. Phys. (2) 57, 225, 1834.
318) Hentzschel, Ber. 30, 1434, 1792, 1897.
319) V. Meyer, Ber. 21, 26, 1888.
320) Hofer, Chem.-Ztg. 20, 470, 1896.
321) Kolbe, Journ. pr. Ch. 41, 137, 1847.
322) Hentzschel, Ber. 30, 2642, 1897.
323) Hentzchel, Ber. 30, 2642, 1897; 31, 246, 1898.
324) Troost, Compt. rend. 69, 204, 1868.
325) Seliwanow, Ber. 27, 1012, 1894.
326) Porret, Wilson, Kirk, Gilb. Ann. 47, 56, 69, 1813.
327) Serullas, Ann. Chim. Phys. (2) 42, 200, 1829.
328) Gladstone, Quart. Journ. of Chem. Soc. 7, 51, 1855.
329) Bineau, Journ. pr. Ch. 37, 110, 1846; Ann. Chim. Phys. (3) 15, 71, 1845.
330) Serullas, Ann. Chim. Phys. (2) 42, 200, 1829.
331) Millon, Ann. Chim. Phys. (2) 69, 75, 1839.
332) Marchand, Journ. pr. Ch. 19, 1, 1840.
333) Bineau, J. pr. Ch. 37, 110, 1896; Ann. Chim. Phys. (3) 15, 71, 1845.
334) Bunsen, Lieb. Ann. 84, 1, 1852.
335) Gladstone, Quart. Journ. of Chem. Soc. 4, 34, 1852; 7, 51, 1855.
336) Schönbein, Journ. pr. Ch. 84, 385, 1861.
337) Stahlschmidt, Pogg. Ann. 119, 421, 1863.
338) Mallet, Chem. News 39, 257, 1879.
339) Guyard, Compt. rend. 97, 526, 1883; Ann. Chim. Phys. (6) 1, 358, 1884.
340) Raschig, Lieb. Ann. 230, 212, 1885.
341) Szuhay, Ber. 26, 1933, 1893.
342) Seliwanow, Ber. 27, 1012, 1894.
343) Chattaway, Am. Chem. J. 23, 363, 369, 1900; 24, 138, 159, 318, 331, 1900.
344) Hugot, Ann. Chim. Phys. (7) 21, 5, 1900.
345) Ruff, Ber. 33, 3025, 1900.
346) Silberrad, J. Chem. Soc. 87, 55, 66, 1905.
347) Stas, Gesetze der Proportionen. Leipzig 1867, S. 138.
348) Böttger, Jahresber. d. phys. Ver. zu Frankfurt 1875/76.
349) Bineau, Ann. Chim. Phys. (3) 15, 80, 1845.
350) Millon, Ann. Chim. Phys. (2) 69, 84, 1838.
351) Raschig, Lieb. Ann. 241, 253, 1887.
352) Norris und Franklin, Am. Chem. J. 21, 499, 1899.
353) Döbereiner, Schweigg. Journ. 47, 120, 1826.
354) Rose, Pogg. Ann. 33, 235, 1834; 42, 415, 1837; 61, 397, 1844.
355) Schumann, Ztschr. anorg. Chem. 23, 43, 1899.
356) Divers und Ogawa, J. Chem. Soc. 77, 327, 1900; Proc. Chem. Soc. 16, 113, 1900; J. Chem. Soc. 79, 1099, 1901; 81, 504, 1902.
357) Michaelis, Lieb. Ann. 274, 173, 1893.
358) Claus, Lieb. Ann. 152, 336, 351, 1869; 158, 52, 194, 1871.
359) Frémy, Ann. Chim. Phys. (3) 15, 408, 1845.
360) Berglund, Ber. 9, 252, 1896 (1876).
361) Fock, Lieb. Ann. 241, 170, 1887.
362) Divers und Haga, J. Chem. Soc. 79, 1093, 1901.
363) Raschig, Lieb. Ann. 241, 161, 1887.
364) Wagner, Ztschr. phys. Chem. 19, 668, 1896.
365) Jacquelain, Ann. Chim. Phys. [3] 8, 293, 1843.
366) Woronin, Jahresber. 1860, S. 80.
367) Divers u. Haga, J. Ch. S. 61, 943, 1893; 69, 1620, 1896; Ch. N. 74, 269, 1896.
368) Krafft und Bourgeois, Ber. 25, 472, 1892.
369) Divers und Haga, Chem. News 74, 269, 1896.
370) Divers und Haga, J. Chem. Soc. 77, 978, 1900.
371) Divers und Haga, Chem. News 74, 277, 1896.
372) Sakurai, Chem. News 74, 277, 1896.

373) Hantzsch und Stuer, Ber. 38, 1022, 1905.
374) Paal und Kretschmer, Ber. 27, 1241, 1894.
375) Regnault, Ann. Chim. Phys. (2) 66, 170, 1838.
376) Traube, Ber. 28, 607, 1893.
377) Hantzsch und Holl, Ber. 34, 3430, 1901.
378) Ruff, Ber. 36, 2900, 1903.
379) Divers und Ogawa, J. Chem. Soc. 81, 504, 1902.
380) Franklin und Stafford, Am. Chem. J. 28, 83, 1902.
381) Mente, Lieb. Ann. 248, 232, 1888.
382) Ley und Schäffer, Zeitschr. phys. Ch. 42, 690, 1993.
383) Franklin und Kraus, J. Am. Chem. Soc. 27, 191, 1905.
384) Tschugaeff, Ber. 37, 1479, 1904; 38, 2899, 1905; 39, 3190, 1906.
385) Werner, Ber. 36, 147, 1903.
386) Hantzsch und Voegelen, Ber. 34, 3142, 1901.
387) Hantzsch und Dollfuß, Ber. 35, 226, 1902.
388) Gregory, Journ. Pharm. 21, 315; 22, 301, 1835.
389) Soubeiran, Ann. Chim. Phys. [2] 67, 71, 1838.
390) Fordos und Gélis, Compt. rend. 31, 702, 1850.
391) Michaelis, Zeitschr. f. Chem. [2] 6, 460, 1870.
392) Schenck, Lieb. Ann. 290, 171, 1896.
393) Muthmann, Ber. 29, 340, 1896; 30, 627, 1897.
394) Andreocci, Zeitschr. anorg. Ch. 14, 246, 1897.
395) Ruff, Ber. 37, 1573, 1904; 38, 549, 2659, 1905.
396) Gore, Proc. Roy. Soc. 21, 140, 1873.
397) Franklin und Kraus, Am. Chem. J. 20, 821, 1898.
398) Hugot, Ann. Chim. Phys. [7] 21, 5, 1900.
399) Moissan, Compt. rend. 132, 510, 1901.
400) Nicklès, Ann. Chim. Phys. [3] 32, 420, 1851.
401) Artini, Zeitschr. f. Kryst. 42, 68, 1906.
402) Hoitsema, Zeitschr. phys. Ch. 21, 137, 1896.
403) Berthelot und Vieille, Compt. rend. 92, 1307, 1882.
404) Berthelot und Vieille, A. Ch. Ph. [5] 28, 202, 1882.
405) Demarçay, Compt. rend. 91, 854, 1880.
406) Demarçay, Compt. rend. 91, 854, 1066, 1880; 92, 726, 1881.
407) Muthmann und Clever, Zeitschr. anorg. Ch. 13, 200, 1897.
408) Michaelis, Ber. 26, 2162, 1893; 28, 165, 1012, 1895; Lieb. Ann. 274, 173, 1893.
409) Lengfeld und Stieglitz, Ber. 28, 2742, 1895.
410) Lossen, Ztschr. f. Chem. (2) 1, 551, 1865.
411) Jouve, Compt. rend. 128, 435, 1899.
412) Ludwig und Hein, Ber. 2, 671, 1869.
413) Divers und Haga, J. Chem. Soc. 47, 623, 1885.
414) Frémy, Compt. rend. 70, 61, 1207, 1870.
415) Maumené, Compt. rend. 70, 147, 1870.
416) Lidow, Journ. russ. chem. Ges. 16, 751, 1884.
417) Divers und Haga, Journ. Chem. Soc. 51, 48, 1887.
418) Zorn, Ber. 12, 1509, 1879.
419) Lossen, Ztschr. f. Chem. (2) 1, 551, 1865; Lieb. Ann. Suppl. 6, 220, 1868.
420) Donath, Wien. Akad. Ber. 75 (2. Abt.) 566, 1877.
421) Bela v. Lengyel, Jahresber. 1884, 355.
422) Divers und Haga, Chem. News 54, 271, 1886.
423) Tafel, Ztschr. anorg. Chem. 31, 289, 1902.
424) Böhringer und Söhne, D. R.-P. 133457.
425) Carstanjen und Ehrenberg, Journ. pr. Chem. (2) 25, 232, 1882.
426) Divers und Haga, Chem. News 74, 269, 1896.
427) Adams, Am. Chem. J. 28, 198, 1902.
428) Raschig, D. R.-P. 41987.
429) Preibisch, Journ. pr. Chem. (2) 8, 309, 1874.
430) Mayer und Locher, Ber. 8, 219, 1875.
431) Tscherniak, Ber. 8, 608, 1875.

432) Crismer, Bull. Soc. chim. (3) 3, 115, 1890; 6, 793, 1891.
433) Lobry de Bruyn, Rec. Pays-Bas 10, 100, 1891; 11, 18, 1892.
434) Brühl, Ber. 26, 2508, 1893; 27, 1347, 1894.
435) Lobry de Bruyn, Ber. 27, 967, 1894.
436) Uhlenhuth, Lieb. Ann. 311, 117, 1900.
437) Vgl. z. B. Wolffenstein und Groll, Ber. 34, 2417, 1901.
438) vgl. bei Lobry de Bruyn 433.
439) Bach, Ztschr. phys. Chem. 9, 241, 1892.
440) Bobry de Bruyn, Chem. News 70, 111, 1894.
441) Lobry de Bruyn, Ber. 27, 967, 1894.
442) Berthelot, Compt. rend. 83, 473, 1876; Berthelot und André, 110, 830, 1890.
443) Tanatar, Ztschr. phys. Chem. 40, 475, 1902.
444) Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) 10, 433, 1877.
445) Thomsen, Th. U. 1906, S. 142.
446) Berthelot und André, Ann. Chim. Phys. (6) 21, 384, 1890.
447) Bancroft, Ztschr. phys. Chem. 10, 387, 1892.
448) Neumann, Ztschr. phys. Chem. 14, 193, 1894.
449) v. Knorre und Arndt, Ber. 33, 30, 1900.
450) Wurster, Ber. 20, 64, 1887.
451) Tanatar, Ber. 32, 241, 1899.
452) Simon, Compt. rend. 140, 659, 1905.
453) Hofmann und Küspert, Ber. 31, 64, 1898.
454) Raschig, Lieb. Ann. 241, 188, 1887.
455) Leuba, Ann. Chim. anal. appl. 9, 246, 1904.
456) Raschig, Ztschr. angew. Chem. 17, 1411, 1904.
457) Haga, J. Chem. Soc. 51, 794, 1887.
458) Adams, Am. Chem. J, 28, 198, 1902.
459) Jones und Carpenter, J. Chem. Soc. 83, 1394, 1903.
460) Lainer, Monatshefte 12, 639, 1891.
461) Jannasch, Ber. 26, 1786, 1893; 31, 2377, 1898; 33, 631, 1900; 38, 2129, 2130, 1905; Journ. pr. Chem. (2) 72, 1—38, 1905.
462) Knoevenagel, Ber. 35, 3055, 1902.
463) Friedheim und Hasenclever, Ztschr. anal. Chem. 44, 593, 1905.
464) Haber, Ber. 29, 2444, 1896.
465) Vgl. z. B. Biltz, Ber. 29, 2080, 1896.
466) Stähler, Ber. 37, 4732, 1905.
467) Raschig, Ber. 32, 394, 1899.
468) Thomsen, Th. U. 1906, S. 73.
469) v. Lang, Lieb. Ann. Suppl. 6, 226, 1868.
470) Schiff und Monsacchi, Zft. phys. Ch. 21, 277, 1896.
471) Tammann, Mém. Acad. Petersb. (7) 35, 1887.
472) Berthelot, Ann. Ch. Ph. (5) 10, 433, 1877.
473) Thomsen, Th. U. 1906, S. 190.
474) Lossen, Lieb. Ann. 160, 242, 1871.
475) Wolffenstein und Groll, Ber. 34, 2417, 1901.
476) Piloty und Ruff, Ber. 30, 1656, 1897.
477) Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 69, 839, 1896.
478) Häussermann, R. Meyers Jahresber. 1897, 303.
479) Preibisch, Journ. pr. Ch. [2] 8, 316, 1873.
480) Divers, J. Chem. Soc. 67, 226, 1895.
481) Sabanejeff, Zft. anorg. Ch. 17, 480, 1898.
482) Berthelot und André, Compt. rend. 110, 830, 1890.
483) Kohlschütter und Hofmann, Lieb. Ann. 307, 314, 1899.
484) Sabanejeff, Journ. russ. chem. Ges. 31, 375, 1899.
485) Hofmann und Kohlschütter, Zft. anorg. Ch. 16, 463, 1898.
486) Sabanejeff, Ber. 30, 285, 1897.
486a) Simon, Bull. Soc. Chim. (3) 33, 412, 1905.
487) Feldt, Ber. 27, 401, 1894.
488) Antonow, Journ. russ. Ch. Ges. 37, 476, 1902.

489) Crismer, Bull. Soc. chim. (3) **3**, 115, 1896.
490) Goldschmidt und Syngros, Zft. anorg. Ch. **5**, 129, 1894.
491) Uhlenhuth, Lieb. Ann. **307**, 332, 1899; **311**, 127, 1906.
492) Werner, Ber. **38**, 893, 1905.
493) Berl, Diss. Zürich 1901.
494) Lossen, Lieb. Ann. **160**, 247, 1871.
495) Alexander, Lieb. Ann. **246**, 239, 1888.
496) Uhlenhuth, Lieb. Ann. **311**, 120, 1900.
497) Hantzsch und Hilland, Ber. **31**, 2058, 1898.
498) Hantzsch, Ber. **32**, 3066, 1891.
499) Goldschmidt und Röder, Ber. **28**, 2013, 1895.
500) Abegg, Ber. **32**, 291, 1899.
501) Lundén, Zft. phys. Ch. **54**, 532, 1905.
502) Tschugajeff, Zft. anorg. Ch. **46**, 144, 1906.
503) Hofmann und Küspert, Zft. anorg. Ch. **16**, 464, 1898.
504) Michaelis u. Schröter, Ber. **26**, 2155, 1893.
505) Divers u. Haga, J. Chem. Soc. **65**, 523, 1894; **77**, 432, 440, 1900.
506) Divers u. Haga, Chem. News **60**, 218, 1889.
507) Sabanejeff, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 480, 1898.
508) Divers u. Haga, J. Chem. Soc. **77**, 978, 1900.
509) Hantzsch u. Semple, Ber. **28**, 2744, 1895.
510) Divers u. Haga, J. Chem. Soc. **85**, 78, 1904, vgl. ferner die Kontroverse mit Hantzsch, Ber. **38**, 1043, 1874; 3079, 1905.
511) Haga, J. Chem. Soc. **85**, 108, 1904.
512) Raschig, Ber. **39**, 245, 1906.
513) Haga, J. Chem. Soc. **89**, 240, 1906.
514) Busch, Ber. **29**, 2127, 1896.
515) Angeli u. Angelico, Atti Lincei [5] **10**, I, 164; II, 303, 1901; **11**, I, 555, 1902; Gazz. chim. ital. **30**, I, 593, 1900; Ber. **37**, 2390, 1904.
516) Raschig, Ztschr. angew. Chem. **17**, 1398, 1904.
517) Vgl. Angeli u. Angelico, Atti Lincei [5] **14**, II, 411; (Memorie) **5**, 83, 1905.
518) Piloty, Ber. **35**, 3090, 1902.
519) Wieland, Lieb. Ann. **328**, 154, 1903; **329**, 225, 1903.
520) Wallach, Lieb. Ann. **332**, 305, 1904.
521) Schmidt, Ber. **35**, 2323, 2336, 3727, 1902; **37**, 532, 1904.
522) Bamberger und Rising, Ber. **34**, 3877, 1901.
523) Baeyer, Ber. **28**, 639, 1895.
524) Allway u. Gortner, Amer. Chem. J. **32**, 400, 1904.
525) Millon, C. r. **14**, 904, 1842.
526) Carius, Lieb. Ann. **94**, 138, 1855.
527) Kämmerer, Ber. **18**, 3064, 1885.
528) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. [3] **23**, 203, 1847.
529) Emich, Wien. Mon. **13**, 73, 1892,
530) Porschnew, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 214, 1894.
531) van Deventer, Ber. **26**, 589, 1893.
532) Weber, Pogg. Ann. **130**, 277, 1867.
533) Daccomo u. Meyer, Ann. **240**, 326, 1887.
534) Leduc, Compt. rend. **116**, 322, 1893.
535) Gray, Proc. Chem. Soc. **19**, 66, 1903.
536) Guye und Davila, Compt. rend. **141**, 826, 1905.
537) Jacquerod u. Scheuer, Compt. rend. **140**, 1384, 1905.
538) Cailletet, Compt. rend. **85**, 1016, 1877.
539) Olszewski, Compt. rend. **100**, 940, 1885.
540) Olszewski, Phil. Mag. [5] **39**, 188, 1895.
541) Ladenburg u. Krügel, Ber. **32**, 1818, 1899.
542) Meyer und Springmühl, Pogg. Ann. **143**, 14, 1871; **148**, 526, 1873.
543) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 1862.
544) Thomsen, Th. U. (1906), S. 162.
545) Berthelot, Compt. rend. **78**, 162, 1874.

546) Vgl. Brühl, Ztschr. phys. Chem. **7**, 25, 1891.
547) Winkler, Ber. **34**, 1408, 1901; vgl. auch Zft. phys. Chem. **9**, 171, 1892.
548) Carius, Lieb. Ann. **94**, 138, 1855.
549) Lunge, Ber. **18**, 1391, 1895.
550) Tower, Zft. anorg. Ch. **50**, 382, 1906.
551) Kolbe, Lieb. Ann. **119**, 176, 1861.
552) Hofmann, Ber. **3**, 658, 1870.
553) Bunsen, Gasom. Methoden. Braunschweig 1857, S. 71.
554) Bence Jones, Phil. Trans. 1851, **2**, 399.
555) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. (3) **23**, 203, 1848.
556) Hofmann u. Buff, Lieb. Ann. **113**, 138, 1860.
557) Berthelot, Compt. rend. **93**, 613, 1881.
558) Berthelot, Compt. rend. **77**, 1448, 1874.
559) Langer u. Meyer, Pyroch. Unters. Braunschweig, S. 66.
560) Emich, Wien. Mon. **13**, 73, 615, 1892.
561) Crookes, Chem. News **65**, 301, 1892.
562) Rayleigh, J. Chem. Soc. **71**, 181, 1897. [712, 3470, 1904.
563) v. Lepel, Wied. Ann. **46**, 319, 1892; Ber. **30**, 1027, 1897; **36**, 1251, 1903; **37**,
564) Muthmann u. Hofer, Ber. **36**, 438, 1903.
565) Nernst, Zft. anorg. Ch. **49**, 213, 1906.
566) Brode, Zft f. Elektr. **11**, 752, 1905.
567) Jellinek, Zft. anorg. Ch. **49**, 229, 1906; Nernst, Zft. f. Elektr. **12**, 527, 1906.
568) Berthelot, A. Ch. Ph. (5) **12**, 446, 1877.
569) Warburg u. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4) **20**, 743, 1906; vgl. auch Zft. f. Elektroch. **12**, 540, 1906.
570) Scheuer, Zft. f. Elektroch. **11**, 565, 1905.
571) Warburg u. Regener, Berl. Ak. Ber. **1904**, 1228.
572) Waldie, Phil. Mag. **13**, 89.
573) Faraday, Pogg. Ann. **33**, 149, 1834.
574) Jouve, Compt. rend. **128**, 435, 1899.
575) Sabatier und Senderens, Compt. rend. **135**, 278, 1902.
576) Chevrier, Compt. rend. **69**, 136, 1869.
577) Leconte, A. Ch. Ph. (3) **21**, 180, 1847.
578) Lunge, Ber. **14**, 2196, 1881.
579) Kuhlmann, Dingl. Journ. **211**, 25, 1874.
580) Chapman, J. Chem. Soc. (2) **5**, 166, 1867.
581) Woehler u. Deville, Lieb. Ann. **105**, 69, 1858. A. Ch. Ph. (3) **52**, 63, 1858.
582) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. (3) **23**, 229, 1848.
583) Senderens, Compt. rend. **120**, 618, 1158, 1895.
584) Emich, Wien. Mon. **15**, 375, 1894.
585) Divers und Haga, J. Chem. Soc. **47**, 623, 1885.
586) v. Dummreicher, Wien. Ak. Ber. **82**, 560, 1880.
587) Chesneau, Compt. rend. **129**, 100, 1899.
588) Kohlschütter, Ber. **37**, 3053, 1904.
589) Oppenheimer, Ber. **36**, 1744, 1903.
590) Schönbein, Journ. pr. Ch. **81**, 265, 1860.
591) Balard, A. Ch. Ph. (2) **57**, 225, 1834.
592) Auden und Fowler, Chem. News **72**, 163, 1895
593) Raschig, Zft. angew. Ch. **17**, 1777, 1904.
594) Schmidt u. Böcker, Ber. **39**, 1368, 1906.
595) Berthelot, Compt. rend. **129**, 137, 1899.
596) Le Blanc, Zft. f. Elektr. **12**, 541, 1906.
597) Lunge und Berl, Zft. angew. Chem. **19**, 807, 1906.
598) Lunge, Ber. **18**, 1384, 1885.
599) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. (3) **23**, 229, 1848.
600) Reinsch, Journ. pr. Ch. **28**, 385, 1843.
601) Kuhlmann, A. Ch. Ph. (3) **2**, 116, 1841; Lieb. Ann. **39**, 319, 1841.
602) Besson, Compt. rend. **108**, 1012, 1889.

603) Thomas, Compt. rend. **120**, 447; **121**, 128, 204, 1895; **123**, 943, 1896; **124**, 366, 1897; A. Ch. Ph. (7) **13**, 145, 1898.
604) Kohlschütter u. Kutscheroff, Ber. **37**, 3044, 1904.
605) Péligot, A. Ch. Ph. (2) **54**, 17, 1833.
606) Gay, Compt. rend. **89**, 410, 1879.
607) Manchot und Zechentmayer, Lieb. Ann. **350**, 368, 1907.
608) Hofmann u. Wrede, Zft. anorg. Ch. **8**, 318, 1895; **9**, 295, 1895; **11**, 288, 1896.
609) Marie u. Marquis, Compt. rend. **122**, 137, 1896.
610) Bellucci u. Venditori, Atti Lincei (5) **14**, I, 98, 1905.
611) Hofmann, vgl. namentlich Lieb. Ann. **312**, 1, 1900.
612) Miolati, Zft. anorg. Ch. **25**, 318, 1900.
613) Sand u. Singer, Lieb. Ann. **329**, 135, 1903.
614) Werner, Neuere Anschauungen S. 185.
615) Villard, Compt. rend. **106**, 1602, 1888.
616) Zimmermann, Monatshefte **26**, 1277, 1905.
617) Traube, Lieb. Ann. **300**, 81, 1898.
618) Frankland, Lieb. Ann. **99**, 342, 1856.
619) Sand u. Singer, Lieb. Ann. **329**, 190, 1903.
620) Hermann, Chem. Centr. **1865**, 1124.
621) Hermann, Z. f. Chem. (2) **4**, 249, 1868.
622) v. Knorre u. Arndt, Ber. **32**, 2136, 1899.
623) Lunge u. Schäppi, Dingl. Journ. **243**, 418, 1882.
624) Gay-Lussac, A. Ch. Ph (2) **1**, 394, 1816.
625) Dulong, A. Ch. Ph. (2) **2**, 317, 1816.
626) Péligot, A. Ch. Ph. (3) **2**, 58, 1841.
627) Hasenbach, J. pr. Chem. (2) **4**, 1, 1871.
628) Mitscherlich, Lehrbuch **1**, S. 345.
629) Bogorodski, J. russ. ch. Ges. **37**, 703, 1905.
630) Neelmeyer, Ber. **37**, 1386, 1904.
631) Exner, Wien. Akad. Ber. **65**, 120, 1872.
632) Wallach, vgl. z. B. Lieb. Ann. **245**, 241, 1888.
633) Girard u. Pabst, Bull. Soc. chim. (2) **30**, 531, 1878.
634) Fritsche, Journ. pr. Chem. **22**, 14, 1841.
635) Müller, Lieb. Ann. **122**, 1, 1862.
636) Ramsay, Zft. phys. Ch. **5**, 221, 1890.
637) Bruni u. Berti, Atti Lincei (5) **9**, I, 321, 1900.
638) Deville u. Troost, Compt. rend. **64**, 237, 1867.
639) Thorpe, Journ. Ch. Soc. **37**, 141, 1880.
640) Geuther, Lieb. Ann. **245**, 96, 1888.
641) Nadejdin, Beibl. **9**, 721, 1888.
642) Vgl. z. B. Nernst, Theoret. Chem., IV. Aufl., S. 437.
643) Ramsay u. Shields, Zft. phys. Ch. **12**, 433, 1893.
644) Drion, A. Ch. Ph. (3) **56**, 5, 1859.
645) Playfair u. Wanklyn, Trans. Roy. Soc. Edinb. **22**, III, 441, 1861; vgl. Lieb. Ann. **122**, 245, 1862.
646) Naumann, Lieb. Ann. Suppl. **6**, 203, 1868.
647) Salet, Compt. rend. **67**, 488, 1868.
648) Naumann, Ber. **11**, 2045, 1878.
649) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**, 445, 1885; **27**, 606, 1886.
650) Schreber, Z. phys. Ch. **24**, 651, 1897.
651) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 132.
652) Richardson, J. Chem. Soc. **51**, 397, 1887.
653) Ramsay, Ztschr. phys. Chem. **5**, 221, 1890.
654) Berthelot u. Ogier, Ann. Ch. Ph. (5) **30**, 382, 1883.
655) L. u. E. Nathanson, Wied. Ann. **24**, 454, 1885.
656) Duhem, Journ. de Phys. **5**, 301, 1886.
657) Swart, Ztschr. phys. Chem. **7**, 120, 1891.
658) Boltzmann, Wied. Ann. **22**, 68, 1884.
659) van't Hoff, Vorlesungen I, S. 140, 1901.

660) Swart, Ztschr. phys. Chem. **7**, 124, 1891.
661) Schreber, Ztschr. phys. Chem. **24**, 660, 1897.
662) Thomsen, Th. U. 1906, S. 163.
663) Berthelot u. Ogier, Ann. Ch. Ph. (5) **6**, 145, 1875.
664) Ramsay, Ztschr. phys. Chem. **5**, 221, 1890.
665) Magnanini u. Malagnini, Atti Lincei (5) **6**, II, 22, 1897.
666) Magnanini u. Zunino, Gazz. chim. ital. **30**, I, 405, 1900.
667) Nernst, Boltzmann-Festschrift **1904**, S. 904.
668) Feliciani, Physik. Ztschr. **6**, 20, 1905.
669) Kundt, Pogg. Ann. **141**, 157, 1870.
670) Gernez, Compt. rend. **74**, 465, 1872.
671) Salet, Compt. rend. **67**, 488, 1868.
672) Luck, Ztschr. anal. Chem. **8**, 402, 1869.
673) Bell, Am. Chem. J. **7**, 32, 1885.
674) Ramsay, J. Chem. Soc. **53**, 621, 1888. Z. physik. Ch. **3**, 66, 1889.
675) Cundall, Chem. News **64**, 270, 1891; **72**, 56, 1895.
676) Vgl. Ztschr. phys. Chem. **36**, 332, 1901.
677) Gladstone, Chem. News **55**, 300, 1887.
677a) Robertson und Napper, Proc. Chem. Soc. 07, **23**, 91.
678) Boguski, Ztschr. phys. Chem. **5**, 69, 1890.
679) de Hemptinne, Ztschr. phys. Chem. **12**, 244, 1893.
680) Bädeker, Ztschr. phys. Chem. **36**, 305, 1901.
681) Piloty u. Schwerin, Ber. **34**, 1863, 2354, 1901.
682) Kuhlmann, Lieb. Ann. **29**, 272, 1839.
683) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **135**, 278, 1902.
684) Geuther, Journ. pr. Ch. (2) **8**, 354, 1873.
685) Sabatier u. Senderens, Ann. Ch. Ph. (7) **7**, 348, 1896.
686) Sabatier u. Senderens, Compt. rend. **115**, 326, 1892; **116**, 750, 1893.
687) Wieland, Ber. **36**, 2315, 1903.
688) Schönbein, Pogg. Ann. **73**, 326, 1848.
689) Müller, Lieb. Ann. **122**, 18, 1862.
690) Weber, Pogg. Ann. **130**, 277, 1867. [393, 417, 1899.
691) Lunge, Ber. **12**, 1058, 1879; Lunge u. Weintraub, Ztschr. angew. Chem. **12**,
692) Weber, Pogg. Ann. **123**, 339, 1864; **130**, 277, 1867.
693) Hasenbach, Journ. pr. Ch. (2) **4**, 1871.
694) Friedburg, Chem. News **47**, 52, 1883.
695) Winkler, Ztschr. f. Chem. (2) **5**, 715, 1869.
696) Sabatier u. Senderens, Ann. Ch. Ph. (7) **7**, 348, 1896.
697) Luck, Ztschr. anal. Chem. **13**, 255, 1874.
698) Frankland u. Farmer, Proc. Chem. Soc. **17**, 201, 1901.
699) Ramsay, Ztschr. phys. Chem. **5**, 221, 1900.
700) Péligot, Ann. Ch. Ph. (3) **2**, 58, 1841.
701) Porschnew, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 214, 1894.
702) v. Wittorf, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 85, 1904.
703) Helbig, Atti Lincei (5) **12**, I, 166, 1903.
704) Francesconi u. Sciacca, Gazz. chim. ital. **34**, I, 447, 1904.
705) Streiff, Ber. **5**, 285, 1872.
706) Rammelsberg, Ber. **5**, 310, 1872.
707) Lunge, Ber. **11**, 1229, 1641, 1878.
708) Ramsay und Cundall, J. Chem. Soc. **47**, 187, 672, 1885; **57**, 590, 1890.
709) Brewster, Pogg. Ann. **28**, 380, 1833.
710) Luck, Ztschr. anal. Chem. **8**, 402, 1869.
711) Moser, Wied. Ann. **2**, 139, 1877.
712) Geuther, Lieb. Ann. **245**, 96, 1888.
713) Marchlewski, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 88, 1894.
714) Ssaposhnikoff, Journ. russ. chem. Ges. **32**, 375, 1900.
715) Marchand, Journ. pr. Chem. **32**, 492, 1844.
716) Geuther und Michaelis, Ber. **4**, 766, 1871.
717) Helbig, Atti Lincei [5] **12**, I, 211, 1903 u. Zeitschr. f. Elektroch. **12**, 550, 1906.

718) Deville, A. Ch. Ph. [3] **28**, 241, 1849.
719) Odet und Vignon, Compt. rend. **69**, 1142, 1869; **70**, 96, 1870.
720) Ssaposhnikoff, Journ. russ. chem. Ges. **35**, 1098, 1904.
721) Weber, Journ. pr. Ch. [2] **6**, 342, 1872.
722) Berthelot, Bull. Soc. Chim. [2] **21**, 53, 1874.
723) L. Meyer, Ber. **22**, 23, 1889.
724) Berthelot, A. Ch. Ph. [5] **6**, 202, 1875.
725) Divers, J. Chem. Soc. **75**, 85, 1899.
726) Fischer, Pogg. Ann. **74**, 115, 1848.
727) Stromeyer, Lieb. Ann. **96**, 230, 1855.
728) Étard, Bull. Soc. Chim. [2] **27**, 434, 1877.
729) Le Roy, Compt. rend. **108**, 1251, 1889.
730) Schönbein, Journ. pr. Ch. **88**, 460, 1863; **105**, 206, 1868.
731) E. Müller und Weber, Zeitschr. f. Elektr. **9**, 955, 1903.
732) W. J. Müller, Zeitschr. f. Elektr. **9**, 978, 1903.
733) E. Müller u. Spitzer, Zeitschr. f. Elektr. **11**, 509, 1905; Ber. **38**, 1190, 1905.
734) Weith und Weber, Ber. **7**, 1745, 1874.
735) Hoppe-Seyler, Ber. **16**, 1917, 1883.
736) Schönbein, Berl. Akad. Ber. **1856**, 580.
737) Löw, Journ. pr. Ch. [2] **18**, 298, 1878.
738) M. Traube, Gesam. Abhandl. Berlin 1899. S. 393.
739) Traube und Biltz, Ber. **37**, 3130, 1904; **38**, 828, 1905.
740) E. Müller und Spitzer, Ber. **38**, 778, 1188, 1905.
741) Chabrier, Compt. rend. **68**, 540, 1869; **73**, 485, 1871.
742) Schaer, Ber. **33**, 1232, 1900.
743) Schümann, Ber. **33**, 527, 1900.
744) Pick, Dissert. Breslau 1906.
745) Vogel, Zeitschr. anorg. Ch. **35**, 385, 1903.
746) Blanchard, Zeitschr. phys. Chem. **41**, 681, 1902.
747) Bauer, Zeitschr. phys. Chem. **56**, 215, 1906.
748) Berthelot, A. Ch. Ph. [5] **6**, 145, 1875.
749) Thomsen, Th. U. 1906, S. 160.
750) Frémy, Compt. rend. **70**, 61, 1870.
751) Montemartini, Atti Lincei (4) **6**, 263, 1890.
752) Veley, Chem. News **66**, 175, 189, 1892.
753) Ssaposhnikoff, Journ. russ. chem. Ges. **32**, 375, 1900; **33**, 506, 1901.
754) Abegg und Pick, Zeitschr. anorg. Ch. **51**, 1, 1906; Pick, Dissertation. Breslau 1906.
755) van der Plaats, Dissert., 1877.
756) Zorn, Ber. **12**, 1509, 1879.
757) Zechlin, Dissertation. Gießen 1899.
758) Tanatar, Ber. **29**, 1039, 1896.
759) Ber Suler, Zeitschr. Elektr. **7**, 831, 1891.
760) Divers, J. Chem. Soc. **75**, 87, 1899.
761) Ihle, Zeitschr. phys. Ch. **19**, 589, 1896.
762) Wallach, Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss. 1907.
763) Günzberg, Wien. Ak. Ber. **68**, (2) 498, 1873.
764) Divers, Journ. Chem. Soc. **47**, 205, 1885.
765) Kieseritzky, Zeitschr. phys. Ch. **28**, 421, 1899
766) Ley, Ber. **32**, 1357, 1899.
767) Grieß, Lieb. Ann. **154**, 333, 1870.
768) Erdmann, Ber. **33**, 210, 1900.
769) Grieß, Ber. **12**, 426, 1879.
770) Mennicke, Ztschr. angew. Chem. **13**, 235, 711, 1900.
771) Spiegel, Ber. **33**, 639, 1900.
772) Raschig, Ber. **38**, 3911, 1905.
773) Meisenheimer und Heim, Ber. **38**, 3834, 1905.
774) Piccini, Gazz. chim. ital. **11**, 267, 1881.
775) Pellet, Ann. ch. anal. appl. **5**, 381, 1900.

776) van Deventer, Ber. **26**, 589, 958, 1893.
777) Ruff u. Stäuber, Ztschr. anorg. Chem. **47**, 190, 1905.
778) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. (3) **23**, 203, 1848.
779) Thomas, Compt. rend. **120**, 447, 1895.
780) Müller, Lieb. Ann. **122**, 1, 1862.
781) Naquet, Jahresber. **1860**, 102.
782) Tilden, J. Chem. Soc. (2) **12**, 630, 852, 1874.
783) Girard u. Pabst, Bull. Soc. Chim. (2) **30**, 531, 1878.
784) Lachmann, Ber. **33**, 1035, 1900.
785) Francesconi u, Bresciani, Atti Lincei [5] **12**, II, 75, 1903.
786) Geuther, Lieb. Ann. **245**, 96, 1888.
787) van Heteren, Ztschr. anorg. Chem. **22**, 277, 1900.
788) Magnanini, Ztschr. phys. Chem. **4**, 427, 1889.
789) Sudborough u. Miller, Chem. News **62**, 307, 1890.
790) Sudborough, J. Chem. Soc. **59**, 655, 1891.
791) Solonina, J. russ. chem. Ges. **30**, 431, 1898.
792) Landolt, Lieb. Ann. **116**, 177, 1861.
793) Fröhlich, Lieb. Ann. **224**, 270, 1884.
794) Roozeboom, Rec. Pays-Bas **4**, 382, 1885.
795) Baeyer u. Villiger, Ber. **34**, 755, 1901.
796) Sabatier, Compt. rend. **122**, 1417, 1479, 1537; **123**, 255, 1896.
797) Lunge, Dingl. Journ. **233**, 240, 1879.
798) Raschig, Ztschr. angew. Chem. **18**, 1281, 1905.
799) Lunge und Berl, Zft. angew. Chem. **19**, 808, 857, 881, 1906.
800) Hantzsch u. Kissel, Ber. **32**, 3177, 1899.
801) Hantzsch, Ber. **29**, 699, 2251, 1896; **32**, 575, 600, 607, 628, 1899; vgl. auch Hollemann, Rec. Pays-Bas **15**, 356, 1896; **16**, 162, 1897; Nef, Ber. **29**, 1218, 1896; Lieb. Ann. **280**, 263, 1894.
802) Kolbe, Lieb. Ann. **119**, 176, 1861.
803) Berthelot, Compt. rend. **108**, 543, 1889; **130**, 1345, 1430, 1662, 1900; vgl. ferner auch **142**, 1367, 1906.
804) Förster, Ztschr. Elektr. **12**, 549, 1906.
805) Warburg, Ztschr. Elektr. **12**, 550, 1906.
806) Müntz und Schlösing, Compt. rend. **84**, 101, 1877; **89**, 891, 1074, 1879.
807) P. F. Frankland und G. C. Frankland, Chem. News **61**, 135, 1890.
808) Winogradsky, Compt. rend. **110**, 1013, 1890; **113**, 89, 1891.
809) Warington, Chem. News **61**, 135, 1890.
810) Valentiner, D. R. P. 63207.
811) Schwarz, D. R. P. 144633.
812) Volney, J. Soc. Chem. Ind. **20**, 544, 1189, 1901.
813) Küster und Münch, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 350, 1905.
814) Domke und Bein, Ztschr. anorg. Chem. **43**, 125, 1905.
815) Wislicenus, Ber. **3**, 971, 1870.
816) Berthelot, Compt. rend. **78**, 769, 1874.
817) Veley und Manley, Proc. Roy. Soc. **62**, 223, 1898; **68**, 128, 1901; **69**, 86, 1902; Journ. Chem. Soc. **83**, 1015, 1903; Journ. Soc. Chem. Ind. **22**, 1227, 1903.
818) Erdmann, Ztschr. anorg. Chem. **32**, 431, 1902.
819) Hartley, Journ. Chem. Soc. **83**, 658, 1903.
820) Küster und Kremann, Ztschr. anorg. Chem. **41**, 1, 1905.
821) Pickering, Journ. Chem. Soc. **63**, 436, 1893.
822) Loomis, Wied. Ann. **60**, 532, 1897.
823) Jones, Ztschr. phys. Chem. **12**, 630, 1893.
824) Jones und Getman, Am. Chem. Journ. **27**, 433, 1902.
825) Ure, Schweigg. Journ. **35**, 440, 1822.
826) Kolb, A. Ch. Ph. (4) **10**, 136, 1867.
827) Lunge und Rey, Ztschr. angew. Chem. **1891**, 165.
828) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1865.
829) Forch, Wied. Ann. **55**, 100, 1895.
830) Ostwald, Journ. prakt. Chem. (2) **18**, 385, 1877.

831) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, 1, 215, 1875; 159, 233, 1876; 160, 247, 1877; Wied. Ann. 26, 161, 1885.
832) Ostwald, Jorun. prakt. Chem. (2) 31, 433. 1885.
833) Bouty, Compt. rend. 106, 595, 654, 1888.
834) Arrhenius, Ztschr. phys. Chem. 4, 96, 1889.
835) Loomis, Wied. Ann. 60, 547, 1897.
836) Veley und Manley, Proc. Roy. Soc. 62, 223, 1897.
837) Déguisne, Dissert. Straßburg 1895.
837a) Gibson, Trans. Roy. Soc. Edinb. 45, I, Nr. 9, 241, 1906.
838) Graham, Phil. Trans. 151, 373, 1861.
839) Reyher, Zeitschr. phys. Ch. 2, 744, 1888.
840) Pagliani und Oddone, Wied. Ann. Beibl. II, 415.
841) Dalton, Ann. Philos. 9, 186; 10, 38, 83, 1817.
842) Roscoe, Lieb. Ann. 116, 203, 1860.
843) Ssaposhnikoff, Zeitschr. phys. Ch. 53, 225, 1905.
844) Ssaposhnikoff, Zeitschr. phys. Ch. 49, 697, 1904; 51, 609, 1905.
845) Brühl, Zeitschr. phys. Ch. 22, 373, 1897.
846) Le Blanc, Zeitschr. phys. Ch. 4, 305, 1889.
847) Le Blanc und Rohland, Zeitschr. phys. Ch. 19, 260, 1896.
848) Berthelot, A. Ch. Ph. [5] 6, 151, 1875.
849) Thomsen, Th. U. 1906, S. 190.
850) Berthelot, A. Ch. Ph. [5] 12, 530, 1877.
851) Thomsen, Th. U. 1906, S. 40.
852) Berthelot, A. Ch. Ph. [5] 4, 445, 1875.
853) Marignac, Lieb. Ann., Suppl.-Bd. 8, 335, 1872.
854) Thomsen, Th. U. 1906, S. 110.
855) Jones, Zeitschr. phys. Ch. 12, 639, 1893.
856) Thomsen, Th. U. 1906, S. 76.
857) Petersen, Zeitschr. phys. Ch. 11, 174, 1893.
858) Bogdan, Zeitschr. Elektroch. 11, 824, 1905; 12, 489, 1906.
859) Tanret, Compt. rend. 124, 463, 1897.
860) Hantzsch und Sebaldt, Zeitschr. phys. Ch. 30, 285, 1899.
861) Vgl. Landolt-Börnstein 1905, S. 237.
862) Ostwald, Grundriß d. allgem. Chemie 1899, S. 440.
863) Berthelot, Compt. rend. 127, 27, 1898.
864) Wagner, Dingl. Journ. 183, 76, 1867.
865) Schönbein, Pogg. Ann. 73, 326, 1848; 100, 12, 1857.
866) Montemartini, Gazz. chim. ital. 28, I, 397, 1898.
867) Bunsen, Lieb. Ann. 106, 1, 1858.
868) Carius, Ber. 3, 697, 1870.
869) Johnston, Pogg. Ann. 24, 354, 1832.
870) Leconte, A. Ch. Ph. [3] 21, 180, 1847.
871) Kemper, Lieb. Ann. 102, 342, 1857.
872) Hofmann, Ber. 3, 660, 1870.
873) Eckstädt, Zeitschr. anorg. Ch. 29, 51, 1901.
874) Kuhlmann, Lieb. Ann. 27, 27, 1838.
875) Pleischel, Schweigg. Journ. 38, 461, 1823.
876) Millon, Journ. pharm. (3) 2, 179, 1842.
877) Deville, Compt. rend. 70, 20, 550, 1870.
878) Schiff, Lieb. Ann. 118, 84, 1861.
879) Acworth, Journ. Chem. Soc. 28, 828, 1875.
880) Acworth und Armstrong, Journ. Chem. Soc. 32, 54, 1877.
881) Veley, Journ. Soc Ch. Ind. 10, 204, 1891; Chem. News 63, 3, 1891.
882) Montemartini, G. ch. it. 22, 250, 277, 397, 426, 1892; At. Linc. [5] 1, I, 63, 1892.
883) Walker, Journ. Chem. Soc. 63, 845, 1893.
884) Higley, Am. Ch. J. 15, 71, 1893; 17, 18, 1895; 18, 587, 1896; 21, 377, 1899.
885) Stillmann, Am. Chem. Journ. 19, 711, 1897.
886) van Bijlert, Zeitschr. phys. Ch. 31, 130, 1899.
887) Gladstone, Phil. Mag. [5] 50, 231, 1900.

888) Divers, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 1182, 1904.
889) Schönborn, Pogg. Ann. **47**, 563, 1839.
890) Brewster, Arch. de Genève (N. S.) **28**, 60, 1867.
891) Zorn, Ber. **12**, 1509, 1879.
892) Luckow, Zeitschr. anal. Ch. **19**, 11, 1880.
893) Vortmann, Ber. **23**, 2790, 1890.
894) Ulsch, Zeitschr. Elektroch. **3**, 546, 1897.
895) Tafel, Zeitschr. anorg. Ch. **31**, 289, 1902.
896) Divers, Journ. Chem. Soc. **75**, 83, 1899.
897) Gossart-Pelouze, Compt. rend. **24**, 21, 1847.
898) Fresenius, Lieb. Ann. **106**, 217, 1858.
899) Schlösing, A. Ch. Ph. [3] **40**, 479, 1854.
900) Dewarda, Zeitschr. anal. Ch. **33**, 113, 1893.
901) Busch, Ber. **38**, 861, 1905.
902) Gutbier, Zeitschr. angew. Ch. **18**, 494, 1905.
903) Vanino, Ber. **32**, 1392, 1899.
904) Marchlewski, Zeitschr. anorg. Ch. **1**, 363, 1892.
905) Marchlewski u. Liljenstern, Zeitschr. anorg. Ch. **2**, 18, 1892; **5**, 288, 1894.
906) Lunge und Marchlewski, Zeitschr. angew. Ch. **1892**, 1, 1892.
907) Baudrimont, A. Ch. Ph. [3] **17**, 24, 1847.
908) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. [3] **23**, 203, 1849.
909) Tilden, Jahresber. **1874**, 214.
910) Goldschmidt, Lieb. Ann. **205**, 372, 1880.
911) Hasenbach, Journ. pr. Ch. [2] **4**, 1, 1871.
912) Müller, Lieb. Ann. **122**, 1, 1862
913) Odet und Vignon, Compt. rend. **70**, 96, 1870.
914) Gutbier und Lohmann, Journ. pr. Ch. [2] **71**, 182, 1905.
915) Moissan und Lebeau, Compt. rend. **140**, 1573, 1621, 1905.
916) Hautefeuille u. Chappuis, Compt. rend. **92**, 80, 134, 1881; **94**, 1111, 1306, 1882.
917) Berthelot, A. Ch. Ph. (5) **22**, 432, 1881.
918) Mulder u. Heringa, Rec. Pays-Bas **15**, 235, 1896; **16**, 57, 1892; **17**, 129, [1898.
919) von Brackel, Ber. **33**, 2115, 1900.
920) Thiele, Lieb. Ann. **288**, 301, 1905.
921) DRP. 59241.
922) Thiele, Lieb. Ann. **270**, I, 1892.
923) Curtius u. Jay, Ber. **27**, 775, 1894.
924) v. Pechmann, Ber. **28**, 1847, 1895.
925) Buchner, Ber. **21**, 2637, 1888.
926) v. Pechmann u. Mauck, Ber. **28**, 2374, 1895.
927) Vgl. Hantzsch u. Silberrad, Ber. **33**, 58, 1900.
928) Vgl. Hantzsch u. Lehmann, Ber. **34**, 2506, 1901.
929) Curtius u. Jay, J. pr. Chem. (2) **39**, 27, 107, 1889.
930) Curtius u. Jay, Ber. **27**, 775, 1894.
931) Curtius u. Jay, Ber. **23**, 740, 1890.
932) Duden, D.R.P. 80466.
933) Traube, Ber. **27**, 3292, 1894.
934) Curtius u. Schultz, J. pr. Chem. (2) **42**, 521, 1890.
935) Lobry de Bruyn, Rec. Pays-Bas **13**, 433, 1894; **14**, 82, 1895; **15**, 174, 1896; **18**, 297, 1899.
936) Scott, J. Chem. Soc. **85**, 913, 1904.
937) Bach, Ztschr. phys. Chem. **9**, 258, 1892.
938) Stollé, Ber. **37**, 4523, 1904.
939) Brühl, Ber. **30**, 158, 1872; Ztschr. phys. Chem. **22**, 373, 1897.
940) Curtius, J. pr. Chem. (2) **50**, 324, 1894.
941) Tanatar, Ztschr. phys. Chem. **40**, 475; **41**, 37, 1902.
942) Purgotti u. Zanichelli, Gazz. chim. ital. **34**, I, 57, 1904.
943) Petersen, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 1, 1893.
944) Hofmann u. Küspert, Ber. **31**, 64, 1898.

945) Rimini, Gaz. chim. ital. **29**, I, 265, 1899.
946) Jannasch, Ber. **31**, 2377, 1898; **33**, 631, 1900; **37**, 1980, 2210, 2219, 2441, 1904.
947) Schlötter, Ztschr. anorg. Chem. **37**, 164, 1904.
948) Stollé, J. pr. Chem. (2) **66**, 332, 1902.
949) Knoevenagel und Ebler, Ber. **35**, 3055, 1902.
950) Berthelot und Matignon, A. Ch. Ph. (6) **27**, 289, 1892; **29**, 138, 1893.
951) E. Fischer, Lieb. Ann. **190**, 102, 1877.
952) Harries u. Haga, Ber. **31**, 56, 1898.
953) Bredig, Zft. phys. Ch. **13**, 308, 1894.
954) Curtius, Journ. pr. Ch. (2) **39**, 27, 1889; **42**, 521, 1890; **50**, 311, 1894.
955) Dschewachow, J. russ. ch. Ges. **34**, 227, 1902.
956) Sabanejeff, Zft. anorg. Ch. **17**, 480, 1898; **20**, 21, 1899.
957) Schiff u. Monsacchi, Zft. phys. Chem. **21**, 292, 1896.
958) Fock, Zft. Kryst. **23**, 215, 1895.
959) Curtius, Journ. pr. Ch. **44**, 101, 1891.
960) Thiele, Lieb. Ann. **270**, 33, 1892.
961) Curtius und Schrader, J. pr. Chem. **50**, 311, 1894.
961a) Einer neueren Untersuchung von Ferratini und Lagana verdankt man die Kenntnis einiger Kupfer-Hydrazin-Halogendoppelsalze. Vgl. Atti Lincei (5) **15**, II, 95, 1905.
962) Rimini, Atti Lincei (5) **14**, 1, 1386, 1905.
963) Hofmann und Mahrburg, Lieb. Ann. **305**, 191, 1899.
964) Vgl. z. B. Struve, J. pr. Chem. (2) **50**, 298, 1894; Harries, Ber. **27**, 2276, 1894; Stollé, Ber. **32**, 796, 1899.
965) Stollé, Ber. **32**, 799, 1899; **37**, 4523, 1904.
966) Curtius und Jay, Journ. pr. Ch. (2) **39**, 27, 1889.
967) Werigo, Lieb. Ann. **165**, 207, 1873.
968) Hewitt und Pope, Ber. **30**, 1624, 1897.
969) Spiegel, Ber. **18**, 1479, 1885.
970) Hantzsch und Glogauer, Ber. **30**, 2550, 1897.
971) Thiele, Lieb. Ann. **288**, 310, 1895.
972) Vgl. namentlich die zahlreichen Arbeiten von Hantzsch und seinen Mitarbeitern aus den letzten zehn Jahren und die Monographie von A. Hantzsch: Die Diazoverbindungen (Stuttgart 1902, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge v. Ahrens).
973) Franchimont, vgl. Rec. Pays-Bas von Bd. 2 an.
974) Thiele, Lieb. Ann. **288**, 269, 1895.
975) Vgl. z. B. wegen der Bildungsweisen: Bamberger, Ber. **27**, 1553, 1894; Angeli, Ber. **29**, 1884, 1896; Hantzsch, Lieb. Ann. **299**, 67, 1898; Traube, Lieb. Ann. **300**, 81, 1898; Angeli und Angelico, Gazz. chim. ital. **33**, II, 239, 1903.
976) Hantzsch, Ber. **35**, 262, 1902.
977) Hantzsch und Dollfuß, Ber. **35**, 258, 1902.
978) Baur, Ztschr. phys. Chem. **23**, 409, 1897.
979) Scholl, Lieb. Ann. **338**, 1, 1904.
980) Thiele und Lachmann, Lieb. Ann. **288**, 267, 1895.
981) Hantzsch und Kaufmann, Lieb. Ann. **292**, 339, 1897.
982) Baur, Lieb. Ann. **296**, 95, 1897.
983) Hantzsch, l. c. und Lieb. Ann. **296**, 100, 1896.
984) Divers, Proc. Roy. Soc. **19**, 425, 1871.
985) Maumené, Compt. rend. **70**, 146, 1870.
986) Wislicenus, Ber. **26**, 771, 1893.
987) Paal, Ber. **26**, 1026, 1893.
988) Thum, Wien. Mon. **14**, 294, 1893.
989) Kretschmer, Dissertation, Erlangen.
990) Kaufmann, Lieb. Ann. **299**, 98, 1898.
991) Hantzsch und Kaufmann, Lieb. Ann. **292**, 317, 1892.
992) Kolotow, Journ. russ. ch. Ges. **23**, I, 3, 1891.
993) Divers, Chem. News **24**, 206, 1871; J. Ch. Soc. **75**, 87, 95, 1899.
994) Zor[illegible] Ber. **10**, 1306, 1877.

995) Jackson, Chem. News 68, 266, 1893.
996) Tanatar, Journ. russ. ch. Ges. [1] 25, 342, 1893.
997) Zorn, Ber. 12, 1509, 1897.
998) Divers und Haga, Journ. Chem. Soc. 55, 760, 1889; 75, 77, 1899.
999) Piloty, Ber. 29, 1559, 1896.
1000) Kirschner, Ztschr. anorg. Ch. 16, 424, 1897.
1001) Hantzsch und Sauer, Lieb. Ann. 299, 89, 1898.
1002) Divers und Haga, Journ. Chem. Soc. 47, 361, 1885.
1003) van der Plaats, Ber. 10, 1507, 1877.
1004) Tanatar, Ber. 29, 1039, 1896.
1005) Nef, Lieb. Ann. 280, 263, 1894.
1006) Hantzsch und Veit, Ber. 32, 607, 1899.
1007) v. Brackel, Ber. 33, 2115, 1900.
1008) Berthelot, A. Ch Ph. [6] 18, 571, 1889.
1009) Zorn, Ber. 11, 1630, 1878.
1010) Davy, Elements I, S. 249.
1011) Pelouze, A. Ch. Ph. [2] 60, 151, 1835.
1012) Raschig, Lieb. Ann. 241, 230, 1887.
1013) Divers u. Haga, J. Ch. Soc. 47, 203, 364, 1885; 49, 581, 1886; 67, 1098, 1895; 69, 1610, 1896; Ch. News 72, 266, 1895; Ber. 28, 996, 1895; Ber. 38, 1874, 1905.
1014) Hantzsch, Ber. 27, 3264, 1894; 28; 2751, 1895; 38, 1044, 3079, 1904.
1015) Duden, Ber. 27, 3498, 1894.
1016) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. [2] 1, 394, 1816.
1017) Kuhlmann, Dingl. Journ. 211, 24, 1874.
1018) Weber, Pogg. Ann. 130, 277, 1867.
1019) v. Dummreicher, Wien. Akad. Ber. 82 (2), 560, 1880.
1020) Millon, Journ. Pharm. (3) 2, 179, 1842.
1021) Schlösing, Compt. rend. 66, 237, 1868.
1022) Gay-Lussac, A. Ch. Ph. [3] 23, 229, 1847.
1023) Schiff, Lieb. Ann. 118, 84, 1861.
1024) Francke, Ber. 38, 4102, 1905.
1025) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. 11, 633, 867, 1892; 12, 10, 1893.
1026) Soubeiran, Journ. Pharm. 13, 332, 1826.
1027) Pleischel, Schweigg. Journ. 38, 461, 1823.
1028) Thilo, Chem. Ztg. 18, 532, 1894.
1029) Mai, Ber. 34, 3805, 1901.
1030) L. Pollak, vgl. Treadwell Anal. Chemie II, 512, 1902.
1031) V. Meyer, Lieb. Ann. 175, 141, 1875.
1032) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 74, 181, 1905.
1033) Leduc, A. Ch. Ph. [7] 15, 94, 1905; Compt. rend. 140, 642, 1905.
1034) Guye und Pintza, Compt. rend. 139, 677, 1904; 141, 51, 1905.
1035) v. Dummreicher, Wien. Akad. Ber. 82 (2), 560, 1882.
1036) Jolly, Pogg. Ann. Jubelband 1874, S. 82.
1037) Rayleigh, Zeitschr. phys. Chem. 41, 71, 1902; 52, 765, 1905; Proc. Roy. Soc. 74, 406, 1905.
1038) v. Obermeyer, Wien. Akad. Ber. 71 (2a) 281, 1875.
1039) Wüllner, Wied. Ann. 4, 321, 1878.
1040) Nach Dulong, Jamin und Mascart, vgl. Brühl, Zeitschr. phys. Chem. 7, 25, 1891.
1041) Mascart, Comp. rend. 78, 617, 1874.
1042) Becquerel, Comp. rend. 90, 1407, 1880.
1043) Kundt, Pogg. Ann. 135, 337, 1868.
1044) Wiedemann, Pogg. Ann. 157, 1, 1875.
1045) Boltzmann, Wien. Ak. Ber. 69, 367, 1874.
1046) Klemenčič, Wien. Ak. Ber. 91, 712, 1885.
1047) Faraday, Phil. Trans. 1823, 189.
1048) Regnault, Jahresber. 1863, S. 70.
1049) Ramsay und Shields, Chem. News 67, 190, 1893.
1050) Grunmach, Berl. Ak. Ber. 1904, S. 1198.

1051) Villard, A. Ch. Ph. [7] 10, 387, 1897.
1052) Cailletet und Mathias, Comp. rend. 102, 1202, 1886.
1053) Villard, Comp. rend. 118, 1096, 1894.
1054) Janssen, Beiblätter 2, 136, 1878.
1055) Dewar, Phil. Mag. [5] 18, 210, 1884.
1056) Bleekrode, Proc. Roy. Soc. 37, 191, 1884.
1057) Liveing und Dewar, Phil. Mag. 34, 205, 1892.
1058) Linde, Wied. Ann. 56, 546, 1895.
1059) Hasensoehrl, Zeitschr. phys. Ch. 38, 373, 1904.
1060) Kuenen, Chem. News 71, 266, 1895.
1061) Caubet, Zeitschr. phys. Ch. 49, 101, 1904.
1062) Carius, Lieb. Ann. 94, 139, 1855.
1063) Henrich, Zeitschr. phys. Chem. 9, 435, 1892.
1064) Geffcken, Zeitschr. phys. Chem. 49, 275, 1904.
1065) Roth, Zeitschr. phys. Chem. 24, 114, 1897.
1066) Gordon, Zeitschr. phys. Chem. 18, 1, 1895.
1067) Knopp, Zeitschr. phys. Chem. 48, 97, 1904.
1068) Gniewosz und Walfish, Zeitschr. phys. Chem. 1, 70, 1887.
1069) Bellati und Lussana, Atti R. Inst. Venet. [6] 7, 1161, 1888—1889.
1070) Hüfner, Wied. Ann. 60, 134, 1897.
1071) Thomsen, Th. U. (1906) S. 190.
1072) Berthelot, Compt. rend. 90, 779, 1881.
1073) Cailletet und Mathias, Journ. de phys. [2] 5, 562, 1886; vgl. auch A. Ch. Ph. [6] 21, 69, 1890.
1074) Berthelot, Compt. rend. 77, 1448, 1874.
1075) Langer und V. Meyer, Pyrochem. Unters. Braunschweig 1885, S. 65.
1076) Hunter, Zeitschr. phys. Chem. 53, 441, 1905.
1077) Grove, Lieb. Ann. 63, 1, 1847.
1078) Buff und Hofmann, Lieb. Ann. 113, 137, 1860.
1079) Warburg und Regener, Berl. Akad. Ber. 1904, 1228.
1080) Kuhlmann, Dingl. Journ. 211, 24, 1874.
1081) Dixon, Chem. News, 94, 70, 1891.
1082) Deville u. Wöhler, Lieb. Ann. 105, 67, 1858; A. Ch. Ph. (3) 52, 63. 1858.
1083) Sabatier und Senderens, A. Ch. Ph. [7] 7, 348, 1896.
1084) Kemp, Chem. News 71, 108, 1895.
1085) Hempel, Ztschr. Elektroch. 12, 600, 1906.
1086) Persoz, Compt. rend. 60, 936, 1865.
1087) Berthelot, Compt. rend. 77, 1448, 1874.
1088) Villard, Compt. rend. 106, 1602, 1888; 118, 646, 1894; Ann. Ch. Ph. (7) 11, 289, 1897.
1089) Angeli, Chem. Ztg. 20, 176, 1896; 21, 893, 1897; Atti Lincei (rendiconti) (5) 5 I, 120, 1896; 10 I, 249, 10 II, 158, 1901; 11 I, 555, 1902; Memorie 5 (5) 83, 1904; Gazz. chim. ital. 26 II, 17, 1896; 27 II, 357, 1897; 30 I, 593, 1900; 31 II, 15, 1901; 34 I, 50, 1904.
1090) Thiele u. Osborne, Lieb. Ann. 305, 80, 1899.
1091) Harries, Ber. 27, 696, 1894.
1092) Dimroth u. Wislicenus, Ber. 38, 1573, 1905.
1093) Dimroth, Ber. 36, 909, 1903.
1094) Hantzsch u. Vagt, Lieb. Ann. 314, 339, 1901.
1095) Curtius, Ber. 23, 3023, 1890.
1096) Wislicenus, Ber. 25, 2084, 1892.
1097) Dennis u. Browne, Journ. Am. Ch. Soc. 26, 577; Ztschr. anorg. Ch. 40, 68, 1904.
1098) Tanatar, Ber. 32, 1399, 1899.
1099) Browne, Journ. Am. Ch. Soc. 27, 551, 1905; Ber. 38, 1825, 1905.
1100) Dennstedt u. Göhlich, Chem. Ztg. 21, 876, 1897.
1101) Sabanejeff, Ztschr. anorg. Ch. 20, 21, 1899.
1102) Curtius, Ber. 24, 3341, 1891; Journ. pr. Ch. (2) 58, 261, 1898.
1103) Dennis und Isham, Ber. 40, 458, 1907.

1104) West, Journ. Chem. Soc. **77**, 705, 1900.
1105) Berthelot u. Matignon, Compt. rend. **113**, 672, 1891.
1106) Löw, Ber. **24**, 2947, 1891.
1107) Cooke, Proc. Chem. Soc. **18**, 213,
1108) Hantzsch, Ber. **33**, 522, 1900.
1109) Peratoner und Oddo, Gazz. chim. ital. **25**, II, 13, 1895.
1110) Szarvasy, Journ. Chem. Soc. **77**, 603, 1900.
1111) Curtius, Ber. **23**, 3023, 1890; **24**, 3341, 1891.
1112) Curtius und Rissom, Journ. prakt. Chem. (2) **58**, 266-1898.
1113) Curtius und Darapsky, Journ. prakt. Chem. (2) **61**, 408, 1900.
1113a) Dennis und Doan, Journ. Amer. Chem. Soc. **18**, 970, 1896.
1114) Dennis und Benedikt, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 18, 1898.
1114a) Berthelot und Vieille, Bull. Soc. Chim. (3) **11**, 744, 1895.
1115) Hantzsch, Ber. **33**, 522, 1900.
1116) Abegg, Ztschr. anorg. Chem. **39**, 330, 1904.
1117) Wohl, Ber. **33**, 2741, 1900.
1118) Lord Rayleigh, Journ. Chem. Soc. **71**, 181, 1897.
1119) Mc. Dougall und Howley, Memoirs and Proc. of the Manchester Liter. and Philos. Soc. IV, 44, No. 13, 1900.
1120) Vgl. auch Witt, Prometheus **17**, Nr. 841—843, 1905.
1121) Vgl. Förster, Ztschr. f. Elektr. **12**, 560.
1122) Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, S. 250.
1123) Desfosses, Journ. Pharm. **14**, 280, 1828.
1124) Fownes, Journ. prakt. Chem. **26**, 412, 1842.
1125) Bunsen und Playfair, Journ. prakt. Chem. **42**, 397, 1847.
1126) Vgl. z. B. Frank, Bericht des V. intern. Kongresses; f. angew. Chemie 1905, Bd. **3**, S. 727; Caro, Ztschr. f. angew. Chemie **1906**, 1569.

Ammoniumsalze.

Geschichtliches. Von den Salzen des Ammoniums waren bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts nur das Chlorid, das Nitrat, das Sulfat und einige Sulfide bekannt. Das Sal ammoniacum der Alten war nicht unser heutiger Salmiak, sondern Steinsalz und hatte seinen Namen von der Landschaft Ammonia in Libyen, in welcher der bekannte Tempel des Jupiter Ammon lag und deren Salzreichtum bereits Herodot erwähnt. Der Name Ammonia hängt vermutlich mit ἄμμος (Sand) zusammen. Erst Geber bezeichnet mit Sal ammoniacum oder Sal armoniacum unzweifelhaft Chlorammonium, während in den Schriften des Serapion und Avicenna im 11. Jahrhundert unter diesem Namen wieder gewöhnliches Salz verstanden wird. Im 13. bis 17. Jahrhundert treten die Namen Sal ammoniacum, Sal armoniacum und Sal armeniacum (Sylvius de le Boï) für den Salmiak nebeneinander auf. Erst im 18. Jahrhundert ist die Bezeichnung sal ammoniacum die allgemein gebräuchliche. Diese merkwürdigen Wandlungen des Namens und seiner Bedeutung finden vielleicht darin ihre Erklärung, daß der erste (nach dem 7. Jahrhundert) in Europa eingeführte Salmiak aus Asien kam, wo er in vulkanischen Gegenden als Naturprodukt vorkommt, und den Namen »Armenisches Salz« erhielt. Später suchte man nach einem ähnlichen Namen in der älteren Literatur und verfiel so auf den eigentlich einem andern Produkt bestimmten Namen Sal ammoniacum, der nunmehr auch bei der Abschrift älterer Schriften für jenen eingesetzt wurde. Der Name »Salmiak« kommt mit Sicherheit erst am Ende des 17. Jahrhunderts vor, und wurde mitunter auch als allgemeine Bezeichnung für die Salze des Ammoniaks, des „flüchtigen Alkalis", gebraucht. Die allgemeine Darstellungsmethode war seit Geber das Eindampfen von Urin mit Kochsalz und darauf folgende Sublimation. In Ägypten dagegen wurde wohl der Salmiak bereits seit sehr langer Zeit durch Sublimation aus dem Ruße von verbranntem Kameelmist direkt (ohne NaCl-Zusatz) gewonnen. Die Synthese des Salmiaks aus Salzsäure und Ammoniak beobachtete Angelus Sala (1620) zuerst, während Glauber (1648) die qualitative analytische Zusammensetzung ermittelte.

Kristalle von schwefelsaurem Ammonium erhielt Libavius (1595) als erster beim Verdampfen von (unreiner) Schwefelsäure oder besser aus Schwefelsäure und Urin. Später wurde es von Glauber beschrieben, und erhielt nach ihm den Namen Sal ammoniacum secretum Glauberi. Glauber stellte auch das salpetersaure Salz, Nitrum flammans, aus Säure und Ammoniak her. Das Sulfat war am Ende des 17. Jahrhunderts ein vielgebrauchtes Arzneimittel. Verbindungen von Ammoniak und Schwefel stellte Valentinus schon im 15. Jahrhundert durch Destillation von Salmiak, Kalk und Schwefel als rotes

Öl dar, das später nach Beguin u. a. den Namen Spiritus sulphuris volabilis Beguini erhielt. Die Auflösung von Schwefel in starkem Ammoniak erwähnt zuerst Boerhave (1732); er erkannte bereits die große Ähnlichkeit der so entstehenden Lösung mit den Schwefelalkalien und nannte sie daher „flüchtige Schwefelleber".

Unter „Ammonium" versteht man seit 1808 den im Ammoniumamalgam mit Quecksilber verbundenen Körper, über dessen Zusammensetzung allerdings die Meinungen stark auseinander gingen, und über dessen selbständige Existenz man ja bis zum heutigen Tage noch nicht im klaren ist. Den Anstoß zu diesen Erörterungen gab die Beobachtung von Sebeck, daß Ammoniaksalze, in Berührung mit Quecksilber elektrolysiert, ein eigentümliches, Amalgam geben, während Berzelius und Pontin dasselbe einige Monate später an wäßrigen Ammoniaklösungen beobachteten. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß Ampère 1816 auf die Ähnlichkeit des Ammoniaks mit den andern Alkalien hinwies und meinte, es sei als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers aufzufassen: durch die Vereinigung von 1 Vol. Ammoniak mit $^1/_2$ Vol. Wasserdampf würde ein den Alkalien direkt vergleichbarer Stoff entstehen.[1])

Vorkommen. Ammoniumsalze kommen überall auf der Erdoberfläche sowie im Meere in geringen Mengen vor, da die atmosphärischen Niederschläge stets Spuren von ihnen niederschlagen (vgl. S. 143 u. 155). Manche Steinsalzlager enthalten etwas größere Quantitäten, z. B. das Staßfurter. In Gegenden vulkanischer Tätigkeit werden häufig das Sulfat und das Chlorid gefunden; in den Borsäure-Soffioni bildet sich das Borat. Ein gut definiertes, natürliches Mineral ist der Struvit, $MgNH_4PO_4$, welcher durch Fäulnis organischer Exkremente im Boden entstehen soll.

Allgemeine Charakteristik. Die Ammoniumsalze ähneln in ihrem allgemeinen Verhalten dem der Alkalisalze in so hohem Maße, daß man die Gruppe NH_4 stets mit den Alkalimetallen in Parallele zu setzen pflegt, obwohl man sie selbst noch nicht mit Sicherheit in freiem Zustand isoliert hat. Die Analogie der Ammonium- und Alkalisalze erstreckt sich vor allem auf Kristallform, optisches Verhalten, elektrolytische Dissoziation, Löslichkeit und auf das extrem elektropositive Verhalten ihrer Kationen. Sämtliche einfachen Ammoniumsalze sind äußerst löslich, nur das Bitartrat ist ebenso wie das K-Salz ziemlich schwer löslich; zahlreiche Ammoniumsulfate, z. B. das Chlorat und Sulfat, sind isomorph mit den entsprechenden K-Salzen, in vielen andern Fällen ist Isodimorphie beobachtet worden. Die Mischbarkeit der festen Salze ist mitunter eine unbegrenzte, z B. beim K- und NH_4-Sulfat; außerdem kann NH_4 die Alkalisalze in vielen Doppelsalzen isomorph vertreten, z. B. in den Alaunen. Die Ähnlichkeit hinsichtlich der elektrolytischen Dissoziation fällt sofort beim Nebeneinanderstellen der Molekularleitfähigkeiten ins Auge:

Mol/l	t = 18°				
	0,0001	0,001	0,01	0,1	1
Λ_{KCl}	129,5	127,6	122,5	111,9	98,2
Λ_{NH_4Cl}	129,2	127,3	122,1	110,7	97,0
Λ_{NaCl}	109,7	107,8	102,8	92,5	74,4

Die Frage, an welche Stelle der Alkalireihe das Ammonium einzureihen wäre, ist jedoch keineswegs leicht zu entscheiden. Betrachten wir z. B. die

Löslichkeiten in Wasser, so ist für die Molekularlöslichkeit, auch innerhalb der eigentlichen Alkalimetalle, gar keine Gesetzmäßigkeit zu finden. Die g-Löslichkeiten wachsen dagegen bei den Alkalimetallen außer wenigen Aus-

	Chlorid		Bromid		Jodid		Sulfat		Nitrat	
	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol	g	Mol
Natrium	358	6,12	[2aq] 903	8,75	1790	11,95	[10aq] 194	1,36	880	10,3
Kalium	343	4,60	650 [bei 16°]	5,46	1442 [bei 17,4°]	8,69	111	0,637	316	3,11
Rubidium	911	7,55	1050 [bei 16°]	6,35	1520 [bei 15°]	7,15	482	1,81	533	3,62
Ammonium	372	6,95	720	7,65	1670	11,5	754	5,70	2142	26,8
Caesium	1865	11,1	—	—	—	—	1787	4,92	230	1,18

Die linken Zahlen bedeuten die Löslichkeit in g, die rechten in Mol Salz auf 1000 g Wasser, im allgemeinen für 20°.

nahmen (Caesiumnitrat) in der Reihenfolge K, Rb, Cs, wenn man von den Na-Salzen, die gar nicht einzuordnen sind, absieht, und das Ammonium fügt sich in mehreren Fällen (Jodid, Sulfat, Nitrat) zwischen Rb und Cs ein. Da jedoch die Löslichkeiten von Salzen sehr starker Kationen auch aus theoretischen Gründen zur Charakteristik ihrer elektropositiven Bestandteile wenig geeignet sind (s. Abegg und Bodländer[2])), muß man sich bemühen, andere, der exakten Messung zugängliche Eigenschaften als Kriterien heranzuziehen, wie dies bisher Tutton in einer Reihe umfangreicher Arbeiten getan hat.

Tutton[3]) zog zur Entscheidung der Frage hauptsächlich kristallographische und optische Konstanten heran. Er benutzte für seine Messungen vor allem die isomorphe Reihe der Sulfate. Im folgenden sind einige seiner Resultate tabellarisch zusammengestellt:

	Mol.-Vol. aus d_4^{20}	Brechungsindex parallel zur a-Achse für C-Licht	Mol-Refr. (n) (fest.)	Mol-Refr. (n) in Lösung
K_2SO_4	65,33	1,4928	32,25	33,39
Rb_2SO_4	73,77	1,5124	37,77	38,39
$(NH_4)_2SO_4$	74,63	1,5302	39,06	39,67
Cs_2SO_4	85,17	1,5637	47,81	47,57

Diese Messungen sowie die Mehrzahl einer großen Reihe von morphologischen Bestimmungen sprechen ebenfalls für die Reihenfolge K, Rb, NH_4, Cs, und zwar scheint NH_4 zu Rb weit näher als zu Cs zu stehen. Das gleiche Resultat fand auch Traube[4]), als er aus den spez. Gewichten verdünnter Alkali- und NH_4-Salzlösungen die Differenzen der Atomvolumina berechnete. Die Atomvolumina wachsen in der Reihenfolge Na—K—Rb—Cs, für jedes Intervall um ca. 10 Einheiten, und NH_4 schließt sich eng an Rb an.

Beim Studium des Effekts von Salzzusätzen zur Hervorrufung der Bildung zweier Schichten in einer 16,46 Proz. wäßrigen Isobuttersäurelösung findet Smirnoff[785]), daß die Alkalimetalle sich gemäß ihrer Elektroaffinität derart anordnen, daß das schwächste, Li, das wirksamste ist. NH_4 reiht sich hier zwischen K und Rb ein und liegt K sehr nahe.

Ammoniumion. Elektroaffinität. Ein genaues Maß für die Elektroaffinität des Ammoniumions besitzen wir z. Z. noch nicht und können daher

dieses Kriterium nicht zur Entscheidung der Frage heranziehen, an welcher Stelle der Alkalireihe das Ammonium einzureihen ist. Die unmittelbare Messung des elektrolytischen Lösungsdruckes ist nicht möglich, da wir keine reversible Ammoniumelektrode besitzen. Die von Le Blanc[5]) am Ammoniumamalgam bei dessen elektrolytischer Abscheidung aus NH_4Cl-Lösung gemessenen Polarisationen deuten darauf hin, daß sein Lösungsdruck geringer ist als der des Na- und K-Amalgams unter analogen Verhältnissen, doch kann dies leicht durch die große Zersetzlichkeit des NH_4-Amalgams vorgetäuscht werden; wie groß die NH_4-Konzentration im Amalgam bei den einzelnen Messungen waren, ist ja aus letzterem Grunde nicht abzuschätzen. Auch die Zersetzungsspannungen von NH_4-Salzen an unangreifbaren Elektroden in wäßriger Lösung können uns keinen Aufschluß geben, da hier ebenso wie bei den Salzen anderer starker Kationen der Knickpunkt in der Stromkurve im wesentlichen durch die Ionen des Wassers bedingt wird. Daß die von Le Blanc[6]) an NH_4-Salzen beobachteten Werte der Zersetzungsspannungen im allgemeinen etwa 0,1—0,2 Volt niedriger sind als die bei den entsprechenden K- und Na-Salzen gefundenen, ist vielleicht auf zwei Einflüsse zurückzuführen, nämlich erstens an der Kathode auf die OH′ beseitigende Wirkung des NH_4·-Ions (infolge der Schwäche des Ammoniaks), und zweitens auf die Reduktionskraft des NH_4, die an der Anode zur Sauerstoffdepolarisation führen kann.

Es ist jedoch recht wahrscheinlich, daß NH_4· noch stärker als K· ist. Dafür spricht u. a. die überaus geringe Hydratationstendenz seiner Salze, die sogar noch hinter der bereits sehr schwach ausgeprägten des Kaliums zurücksteht.

Auf die sehr große Elektroaffinität des Ammoniums deutet auch die starke Ionisation seiner Salze in Medien, die an dissoziierender Kraft dem Wasser nachstehen, wie in flüssigem NH_3, SO_2, HCN, Aceton etc. In vielen Fällen findet allerdings gleichzeitig eine Polymerisation des gelösten NH_4-Salzes statt, z. B. beim Rhodanid, so daß eine exakte Entscheidung über den Dissoziationsgrad selten möglich ist.

Die Wanderungsgeschwindigkeit des NH_4·-Ions in wäßriger Lösung ist bei 18° nach Kohlrausch[7]) 64,2, bei 25° nach Bredig[8]) 73. Ammoniunion ist farblos. Das Refraktionsäquivalent für die D-Linie beträgt in den festen Salzen nach Pope[9]) 11,38.

Bildung und Stabilität. Ammoniumsalze entstehen durch Addition von gasförmigem Ammoniak an Säuren. Der Vorgang der Salzbildung ist in diesem speziellen Falle nicht von einer H_2O-Bildung begleitet. Die Darstellung der festen Salze durch Neutralisation in wäßriger Lösung und Eindampfen der letzteren ist wegen der hydrolytischen Spaltung mancher Salze (s. u.) und der Flüchtigkeit des Ammoniaks nicht ganz allgemein anwendbar.

Salze mit oxydationskräftigen Anionen sind instabil, da die Gruppe NH_4 leicht durch Oxydation zerstört werden kann. Hypochlorition z. B. ist neben NH_4· selbst bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Ammoniumnitrit bildet beim Erhitzen N_2, das Nitrat N_2O, das Bichromat N_2 und Cr_2O_3 neben Wasser und die Existenz dieser Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur ist wohl nur einer Reaktionsverzögerung zu verdanken. Auch NO_2-Gas wirkt beim Anwärmen oxydierend auf NH_4-Salze.[787])

Faßt man das NH_4·-Ion mit Werner und Miolati als eine Addition von NH_3 an H·-Ion auf, so ergibt sich aus dem Ionisationsgleichgewicht des Ammoniaks $(NH_4\cdot)\cdot(OH') = 2\cdot 10^{-5}\cdot(NH_3)$ durch Berücksichtigung des gleichzeitig in der wäßrigen Lösung bestehenden Gleichgewichts $(H\cdot)\cdot(OH') =$

$1{,}2 \cdot 10^{-14}$ (25°) die für die Ammoniumsalze wichtige Gleichgewichtsbeziehung (25°) (Abegg):

$$(NH_4^{\cdot}) = 2 \cdot 10^9 \cdot (NH_3) \cdot (H^{\cdot}).$$

Sämtlichen Ammoniumsalzen ist im Gegensatz zu den Alkalisalzen die Fähigkeit eigentümlich, leicht in den Dampfzustand überzugehen. Dabei erleiden sie eine praktisch vollkommene Dissoziation in NH_3 und Säure. In keinem Falle ist bisher eine der Messung zugängliche Konzentration von gasförmigem undissoziiertem Salz im Verdampfungsgleichgewicht mit Sicherheit beobachtet worden. Es ist daher wahrscheinlich, daß die eigentlichen Dampfdrucke (d. h. die des undissoziierten Salzes) auch bei den Ammoniumsalzen sehr klein sind und daß nur durch die nachfolgende Dissoziation das Gleichgewicht weitgehend zugunsten der Gasphase verschoben wird.

Die Neutralisationswärme des kaum zu 1 Proz. ionisierten NH_3 in wäßriger Lösung beträgt mit starken Säuren 12,3 Cal[111a]) gegen 13,7 Cal der starken Basen, also um 1,4 Cal weniger; daher ist die Ionisationswärme:

$$NH_3aq = NH_4^{\cdot}aq + OH'aq - 1{,}4\ \text{Cal}.$$

Hydrolyse der Ammoniumsalze. Obwohl sich das $NH_4^{\cdot}$-Ion seiner Stärke nach in die Reihe der Alkalimetalle einfügt, ist die hydrolytische Spaltung seiner Salze infolge des anomalen Verhaltens seiner Hydroxylverbindung, des Ammoniaks, (s. S. 71 ff.) erheblich größer als die der Na- und K-Salze. Eine neutrale Ammoniumsalzlösung rötet bereits bei gelindem Erwärmen Lackmus, während dies weder bei K- noch Na-Sulfat der Fall ist. Die hydrolytische Spaltung der NH_4-Salze wird noch begünstigt durch die Flüchtigkeit des einen Hydrolysenprodukts, des NH_3, und man kann durch längeres Kochen selbst die Lösungen, welche $NH_4^{\cdot}$ neben den stärksten Anionen enthalten, zur sauren Reaktion bringen, wenn nicht grade die gebildete Säure ebenfalls leicht flüchtig ist. Im folgenden sollen die wichtigsten Untersuchungen über die Hydrolyse der Ammoniumsalze in der historischen Reihenfolge kurz besprochen werden. Im allgemeinen reichen die vorhandenen Daten bloß zu einer relativen Schätzung des Hydrolysengrades; nur eine einzige Untersuchung führte zu seiner angenäherten (absoluten) Messung für mehrere Salzlösungen bei ihrem Siedepunkte.

Dibbits[10]) stellte zuerst fest, daß nicht nur Salmiaklösungen, wie bereits von Fittig[11]) beobachtet, beim Kochen NH_3 verlieren, sondern auch die Lösungen von NH_4-Nitrat, Sulfat, Oxalat und Acetat, in weit geringerem Maße dagegen die Lösungen der sauren Salze, des Bisulfats, des Bioxalats etc. Ammoniumacetat gibt schon bei 0° in gesättigter Lösung NH_3 an einen H_2-Strom ab. Dibbits versuchte auch bereits die Dissoziationsgrade der Lösungen quantitativ auszudrücken. Indem er die überdestillierten NH_3-Mengen den jeweils in der Lösung befindlichen proportional setzt und die überdestillierten Mengen von NH_3 mit den aus reinen NH_3-Lösungen übergehenden vergleicht, berechnet er folgende Hydrolysengrade (in % der gesamten Salzmenge):

Chlorid	Nitrat	Sulfat	Oxalat	Acetat
0,062	0,072	1,1	6,7	7,0

Die Zahlen beziehen sich auf ca. 100°, da sehr verdünnte Lösungen beim Siedepunkte zur Untersuchung gelangten. Handelt es sich um die Hydrolyse eines Salzes mit flüchtiger Säure, so kann die gleiche Methode Anwendung finden. Zum Vergleich seien die Resultate bei einigen Acetatlösungen angegeben:

Na	Ba	Ag	Pb	NH_4
0,14	0,064	0,72	5,0	7,0

Die Methode trägt den während des Destillierens in der Lösung erfolgenden hydrolytischen Gleichgewichtsverschiebungen (wachsender H˙-Titer!) keine Rechnung und kann daher nur Resultate von relativer Bedeutung geben.

Leeds[12]) zeigte, daß auch im Dampf der Lösungen des Chlorids, Sulfats und Oxalats bereits bei ca. 17° NH_3 nachzuweisen ist, indem er sich der empfindlichen Alizarinreaktion bediente.

Ein relatives Maß für die Spaltung der NH_4-Salze fanden Ostwald und Raich[13]) in der Geschwindigkeit der Einwirkung von Brom auf ihre Lösungen. Freies Ammoniak wird durch Brom nach der Gleichung

$$2NH_3 + 3Br_2 = N_2 + 6HBr$$

zersetzt und in Lösungen von NH_4-Salzen wird diese Reaktion um so rascher verlaufen, je weiter sie hydrolysiert sind. Die Zeiten, welche (ceteris paribus) bei den verschiedenen Salzen einem gleichen Bruchteil der vollständigen Umsetzung entsprechen, geben ein vergleichendes Maß und schließen sich der Affinitätsreihe der Säuren gut an:

Chlorid	162	Monochloracetat	29
Nitrat	148	Tartrat	20
Sulfat	118	Acetat	4.
Arsenat	98		

Veley[14]) (1905) benutzte folgende Methode: Ein bekanntes Volumen einer bestimmten Salzlösung (Gesamt-NH_3-Gehalt M) wurde 1 Stunde lang zum Sieden erhitzt und dann der NH_3-Verlust (P) bestimmt. Der Quotient $10^3 P/M = K$ wird als Maß des Hydrolysengrades benutzt. Einige der so erhaltenen K-Werte seien hier zusammengestellt:

norm.	Bromid	Chlorid	Sulfat	Formiat	Acetat
1,0	—	1,3	7,6	37,2	53,4
0,5	0,017	1,2	9,5	35,6	95,8
0,1	0	1,4	14,3	20,1	94,0

Diese Methode vermag aus dem gleichen Grunde, wie die von Dibbits, kein exaktes Maß der Hydrolyse zu geben und ist der letzteren in mancher Beziehung sogar unterlegen. Veleys Methode wurde von Hill[786]) etwas verbessert. Es wurde ein bestimmtes Volumen Luft durch die auf 100° erwärmte NH_4-Salzlösung geleitet. Das mitgeführte Ammoniakgas wurde in einer bestimmten Menge Wasser absorbiert und durch Leitfähigkeit oder — im Falle höherer Konzentrationen — durch Titration bestimmt. Untersucht man unter den gleichen Versuchsbedingungen NH_3-Lösungen bekannten Gehaltes, so gingen etwa 87 Proz. des gesamten NH_3 über. Mit Hilfe dieses Verhältnisses wurden die hydrolytischen NH_3-Konzentrationen in den Salzlösungen berechnet. Naturlich müssen auf diese Weise viel zu hohe Hydrolysengrade gefunden werden, da bei so weitgehender Austreibung des Ammoniaks die Nachlieferung durch Neuhydrolyse sehr ins Gewicht fällt. Immerhin folgt die Reihe der verschiedenen Hydrolysenkonstanten recht gut der Affinitätsreihe der Säuren. Zur Untersuchung gelangten das Chlorid, Nitrat, Chlorat, Salicylat, Formiat. Benzoat, Acetat, Monochloracetat, Sulfat, Oxalat, Succinat.

Will man den Betrag der hydrolytischen Spaltung in einer NH_4-Salzlösung durch ein Siedeverfahren exakt ermitteln, so muß man offenbar der Verschiebung des hydrolytischen Gleichgewichts infolge der Entfernung endlicher NH_3-Mengen Rechnung tragen. Selbst wenn die

unzersetzt zurückbleibende Salzmenge noch praktisch konstant bleibt, wird die Konzentration des Ammoniaks bei wenig hydrolysierten Salzen sehr bald durch die wachsende Menge der H·-Ionen empfindlich beeinflußt werden. Handelt es sich z. B. um das Salz einer starken Säure, dessen Konzentration mit der der NH_4·-Ionen angenähert identisch sei, so ist im hydrolytischen Gleichgewicht

$$\frac{[NH_4^{\cdot}]\,[OH']}{[NH_3]} = \frac{\text{Salz} \cdot [OH]}{[NH_3]} = k,$$

also unter Berücksichtigung des Wassergleichgewichts

$$\frac{\text{Salz}}{[NH_3]\,[H^{\cdot}]} = k_1,$$

und wenn während des Versuchs die Salzkonzentration wenig variiert,

$$[NH_3]\,[H^{\cdot}] = k_2.$$

Vor der Destillation sei $[NH_3] = [H^{\cdot}] = a$. Nach einer gewissen Zeit sei die Menge m an NH_3 fortdestilliert und x Mol Salz seien durch weitere Hydrolyse gespalten worden; dann ist jetzt $(a + x - m)\,(a + x) = k_2$, und wenn die abdestillierte Menge groß ist gegen die anfänglich vorhandene NH_3-Menge: $(x - m)\,x = k_2$. Die NH_3-Mengen, welche in gleichen Zeiten übergehen, werden also bei einer ursprünglich geringen H·-Ionenkonzentration rapid abfallen.

Diese Verhältnisse berücksichtigt eine ganz neuerdings erschienene Arbeit von Naumann und Rücker.[15]) Die technischen Einzelheiten des von diesen Autoren angewandten Verfahrens haben Naumann und Müller[16]) beschrieben. Es wurde während des Siedens der Lösungen deren Volumen durch Zutropfen von Wasser konstant gehalten, damit die Salzkonzentration möglichst wenig variierte. Nach gleichen Zeiten, in denen stets fast gleiche Destillatmengen an Wasser übergingen, wurde das übergegangene Ammoniak ermittelt. So verbrauchten z. B. bei einer 0,25 n $(NH_4)_2SO_4$-Lösung die einzelnen Destillate (je 25 cm³) folgende Mengen n/₁₀₀ Säure zur Titration

Destillat	1	2	3	4	5	6	7	8
cm³ Säure	39,60	28,73	23,18	19,81	17,55	15,83	14,83	13,41

In der Tat wird also der Partialdruck des NH_3, somit auch seine Konzentration in der Lösung zuerst sehr stark herabgedrückt. Liegt dagegen ein Salz vor, das von vornherein aus andern Gründen viel H·-Ionen in seiner Lösung enthält, so tritt dieser Rückgang nur in geringem Maße ein:

0,25 n $(NH_4)_2\,Cr_2O_7$:

Destillat	1	2	3	4	5
cm³ $^1/_{100}$ n Säure	2,93	2,68	2,69	2,67	2,63

Um auf den ursprünglichen Zustand der Lösung schließen zu können (d. h. zu ermitteln, welche NH_3-Mengen übergehen würden, wenn in der Lösung stets $[NH_3] = [H^{\cdot}]$ bliebe), fassen Naumann und Rücker die übergegangenen NH_3-Mengen als Funktion der Destillatvolumina auf und finden durch graphische Intrapolation die NH_3-Mengen, die mit dem ersten cm³ Destillat übergehen würden. Für diese Destillatmenge kann die erwähnte Veränderung der Lösung noch vernachlässigt werden. Durch ein analoges Verfahren mit NH_3-Lösungen von bekanntem Gehalt kann man unter Annahme der angenäherten Gültigkeit des Henryschen Gesetzes für NH_3 die in den ursprünglichen Salzlösungen beim Siedepunkt enthaltenen NH_3-Konzentrationen und somit auch den Hydrolysengrad berechnen. Der Mangel dieses Verfahrens

besteht darin, daß man eine Intrapolation gerade in dem Gebiet ausführt, wo die erwähnte Funktion ihre stärksten Richtungsänderungen aufweist, während die experimentell bestimmten Punkte sich oft fast einer Geraden einordnen. Die folgende Tabelle enthält einige der so bestimmten prozentischen Hydrolysengrade.

Mol/l	4	2	1	0,5
Chlorid	0,02	0,03	—	—
Bromid	—	0,028	—	—
Sulfat	—	0,191	0,23	—
Sulfocyanat	0,021	—	—	—
Oxalat	—	—	—	2,20

Eine genaue, weitere Verfolgung der hydrolytischen Verhältnisse der Ammoniumsalze wäre äußerst erwünscht und interessant, zumal die Hydrolysenprodukte in diesem speziellen Falle mit den Produkten der direkten Dissoziation identisch sind (s. auch S. 337).

Die an sich schwache hydrolytische Spaltung der Ammoniumsalze starker Säuren kann natürlich stark befördert werden, wenn man die Hydrolysenprodukte auf chemischem Wege beseitigt, wie durch Kochen mit nicht zu schwer löslichen Metallhydroxyden, wie z. B. $Cd(OH)_2$, besonders wenn die betreffenden Metalle die Tendenz besitzen, an ihre Kationen Ammoniak zu addieren (s. z. B. Großmann[17]).

Physiologische Wirkungen. Führt man Ammoniumsalze in den menschlichen Körper ein, so steigt die NH_3-Ausscheidung in verschiedenem Grade, am meisten bei Eingabe des Chlorids, weniger beim Sulfat, am wenigsten beim Formiat. Bei Eingabe mäßiger Dosen wird ein Teil zu Harnstoff oxydiert, bei Anwendung großer Mengen geht jedoch die Harnstoffproduktion zurück. Ammoniumsalze wirken stark giftig auf den tierischen Organismus.[18])

Die pflanzlichen Organismen verhalten sich den Ammoniumsalzen gegenüber sehr verschiedenartig. Im allgemeinen scheint der Ammoniakstickstoff von höheren Pflanzen direkt nur in geringem Maße aufgenommen zu werden und daher dem der Nitrate für die Ernährung der Pflanzen nicht gleichwertig zu sein, kann jedoch durch nitrifizierende Bakterien in Nitrate übergeführt werden. Andererseits kann der NH_3-Stickstoff durch denitrifizierende Bakterien aus den Ammoniumsalzen im Boden auch in Freiheit gesetzt werden oder kann durch Verdunstung des NH_3 (infolge Hydrolyse) verloren gehen. Siehe darüber S. 214f., sowie Handbuch der Mykologie, Band III.[19])

Analytisches. Ammoniumsalze sind leicht an dem Ammoniakgeruch zu erkennen, den sie entweder von selbst oder durch Dissoziation oder Hydrolyse oder bei Zusatz einer stärkeren Base, wie KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$ usw., entwickeln.

Die quantitativen Bestimmungen führen im allgemeinen auf die des Ammoniaks zurück. Man treibt das Ammoniak durch Alkalihydroxydzusatz unter Kochen aus dem gelösten Ammoniumsalz aus und fängt es in titrierter, überschüssiger Säure, am besten in HCl, auf. Durch Rücktitration wird die übergegangene NH_3-Menge bestimmt. Ammoniumchloridlösung läßt sich auch bei Abwesenheit aller fremden Stoffe unter Zusatz von starker Salzsäure eindampfen und ziemlich genau durch Wägung bestimmen. Allerdings soll nach Kraut[20]) Ammoniumchlorid bereits bei 100^0 merklich an Gewicht verlieren. Die Fällung mit Platinchlorwasserstoffsäure.

als $(NH_4)_2PtCl_6$ ist jedenfalls vorzuziehen; das Doppelsalz kann entweder selbst zur Wägung gebracht werden, indem man bei Temperaturen bis zu 130° trocknet, oder man glüht es und wägt das zurückbleibende Platin.

Zur Bestimmung von Ammoniumsalzen, speziell für die des Chlorids und Sulfats, gibt Jean[20]) folgendes Rezept für Schnelltitrationen an: Man löst 10 g des zu untersuchenden Salzes in einem 500 ccm-Kolben in ca. 250 ccm Wasser, setzt 200 ccm einer Lösung von 37—38 g NaOH im Liter zu und füllt auf. Dann bringt man 25 ccm der Flüssigkeit mit ca. 30 ccm Wasser in einen 150 ccm-Kolben, kocht eine halbe Stunde und titriert nach Zusatz von etwa 20 ccm Wasser mit $^1/_2$ n Oxalsäure, unter Verwendung von Lakmoid als Indikator. Außerdem titriert man 25 ccm der Flüssigkeit direkt. Die Differenz beider Titrationen gibt mit 1,7 (bzw. 1,4) multipliziert den Prozentgehalt an NH_3 (bzw. N).

Schließlich kann man den Gehalt einer Lösung an NH_4 gasvolumetrisch bestimmen, indem man den Stickstoff durch Hypobromit frei macht und auffängt[21, 22]):

$$2NH_3 + 3NaBrO = 3H_2O + 3NaBr + N_2.$$

Die Reaktion verläuft im allgemeinen nicht ganz vollständig. Über spezielle Angaben, Verwendung verschiedener Azotometer usw. s.[22, 23, 24]) und z. B. Treadwell.[25])

Ammoniumfluorid, NH_4F, M. G. 37,1, entsteht durch Neutralisation von gasförmigem H_2F_2 mit trocknem NH_3. Zur Darstellung mischt man nach Berzelius[27]) 1 Teil Ammoniumchlorid möglichst fein mit $2^1/_4$ Teilen Natriumfluorid im Platintiegel; bei gelinder Erwärmung sublimiert das Ammoniumfluorid an den kalten Deckel des Gefäßes. Eine Reinigungsmethode für analytische Zwecke geben Austen und Wilber[28]) an.

Wegen seiner keimtötenden Wirkung findet es für Desinfektionszwecke im Brauereibetrieb Verwendung.[29])

Das feste Salz bildet nach Marignac[30]) farblose, hexagonale Blättchen und Säulen, die äußerst zerbrechlich sind. Es ist nach Berzelius in trockner Luft beständig und kann geschmolzen werden, ehe es merklich sublimiert. Es sublimiert bei tieferer Temperatur als das Chlorid; ob es bei der Verdampfung in seine Komponenten zerfällt, ist nicht untersucht worden. Sein Geschmack ist stechend salzig. Es vermag bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen von NH_3 zu absorbieren, die beim Erwärmen wieder abgegeben werden. Berzelius nahm an, daß bestimmte NH_3-Additionsverbindungen existieren, doch sind noch keine Versuche angestellt worden, welche diese Annahme stützen.

Bildungswärme nach Guntz[31]):

$$NH_3\,(\text{gasf.}) + HF\,(\text{gasf.}) = NH_4F\,(\text{fest}) + 37\,300\ \text{Cal.}$$

Das Salz ist in Wasser äußerst löslich und daher in feuchter Luft zerfließlich. Nach Ruff und Geisel[34]) entspricht die bei 0° gesättigte Lösung ungefähr dem Verhältnis 1 : 1.

Es ist in Lösung stark hydrolytisch gespalten. Dies findet in der Schwäche der Fluorwasserstoffsäure seine Erklärung: $(NH_4)_2F_2\,aq \longrightarrow NH_3 + NH_4HF_2\,aq$. Durch die Flüchtigkeit des einen Hydrolysenprodukts wird das Fortschreiten der Zersetzung noch begünstigt. Das feste Salz geht in feuchter Luft leicht in das saure Salz (s. u.) über. Die Lösung greift infolge ihres Gehalts an freier Flußsäure Glasgefäße intensiv an und kann zum Glasätzen Verwendung finden. Nach Berzelius soll die Einwirkung auf Glas auch im trocknen

Zustande stattfinden. Gummischläuche werden dagegen nach Brand[32]) von 0,5- bis 10-prozentigen Lösungen nicht angegriffen. Die Aufbewahrung der Lösung geschieht am besten in Platin-, Silber- oder Guttaperchagefäßen.[36])

Neutralisationswärme nach Guntz:

$$NH_3 \text{ (gelöst)} + HF \text{ (gelöst)} = NH_4F \text{ (gelöst)} + 15200 \text{ Cal}.$$

Die molekulare Lösungswärme für eine nicht angegebene Menge Lösungsmittel ist nach Favre[33]) —1500 Cal. Die Molekularrefraktion $M(n_D - 1)/d$ beträgt in wäßriger Lösung 10,97.[37])

Bei der Elektrolyse der wäßrigen Lösung glaubte Warren[35]) an der negativen Elektrode die Bildung von Fluorstickstoff in öligen, explosiven Tropfen beobachtet zu haben. Ruff und Geisel[34]) konnten jedoch diese Beobachtung nicht bestätigen und vermuten daher, daß Warren chloridhaltiges Fluorid verwandte, so daß Gelegenheit zur Bildung von Chlorstickstoff geboten war. Ruff und Geisel fanden an beiden Elektroden nur eine konstante Gasentwicklung. Die gesättigte Lösung befand sich in einem U-Rohr, die Elektroden waren aus Platin. Es wurde mit ca. 10 Volt Spannung elektrolysiert. Wurde ein Glasgefäß benutzt, so wurde an der Kathode reiner Wasserstoff, an der Anode Stickstoff und Sauerstoff entwickelt. In einem weiteren Versuche wurde statt des Glasrohres ein Bleirohr verwandt, um der Bildung von Fluorsilicaten vorzubeugen. In diesem Falle ergaben sich wesentlich andere Resultate, da die Gefäßwände dem Strom zur Mittelleitung dienten. Im Kathodenraum wurde wieder nur H_2, im Anodenraum dagegen kein N_2, sondern nur H_2 und O_2 in wechselndem Verhältnis gefunden. Fluorhaltiges Gas wurde nie abgeschieden.

Ammoniumfluorid ist in Alkohol wenig löslich; beim Sättigen in wasserhaltigem Alkohol tritt Entmischung ein, indem die schwere, vorwiegend wäßrige Phase zu Boden sinkt (Berzelius). Auch in Methylakohol ist das Salz löslich. Nach Carrara[182]) ergaben sich folgende Molekularleitfähigkeiten in methylalkoholischer Lösung:

v	16	32	64	128	256	512	1024	∞
Λ	57,77	62,92	71,60	79,94	86,12	90,80	93,99	97,6

Die Lösungen wurden durch Neutralisation von H_2F_2 mit NH_3 in Methylalkohol dargestellt.

Flüssiges Ammoniak vermag das Salz nicht merklich zu lösen.[38]) Dagegen ist die Löslichkeit des trockenen Salzes in flüssiger, wasserfreier Flußsäure eine erhebliche. Bei der Elektrolyse einer solchen Lösung (4 Teile Flußsäure auf 1 Teil Fluorid) erhielten Ruff und Geisel[34]) an der Anode Fluor, welches auf das Salz in keiner Weise einwirkte.

Ammoniumhydrofluorid, $NH_4F \cdot HF$. Dampft man die Lösung des neutralen Salzes bei 36—40° ein, so entweicht NH_3 und es scheiden sich Kristalle des sauren Salzes aus (Berzelius). Nach Rose[36]) wird es am besten dargestellt, indem man Lösungen von Flußsäure mit NH_3 unter Zusatz von etwas Ammoniumsulfid und Carbonat sättigt. Die Lösung soll beim Eindampfen durch Zusatz von festem Carbonat stets möglichst neutral gehalten werden. — Nach Marignac[30]) bildet das Salz farblose, rhombische Prismen; es ist leicht löslich in Wasser, in trockenem Zustande jedoch nach Rose nicht zerfließlich, während Berzelius das Gegenteil angibt; diese widersprechenden Angaben sind wohl auf den wechselnden Wasserdampfgehalt der Luft zurückzuführen. Das spezifische Gewicht d_{12}^{12} ist gleich 1,211.[39]) Es soll

Silicate leichter unter Fluorsilicatbildung verflüchtigen als Flußsäure selbst[39]; vielleicht bewirkt dies die Oberflächenvergrößerung durch das entweichende NH_3-Gas.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl, Salmiak. M.-G. = 53,40. Vorkommen. Ammoniumchlorid findet sich in vulkanischen Gegenden, in manchen Steinkohlen, Eisenerzen, Mineralwässern und in einigen tierischen Ausscheidungen, z. B. im Speichel, im Magensaft etc.

Bildung. Die Entstehungsweisen sind die für alle Ammoniumsalze gültigen. Die Addition von HCl- und NH_3-Gas erfordert jedoch zu ihrem Ablauf die Anwesenheit äußert geringer Spuren von Wasserdampf, der die Reaktion katalytisch beschleunigt (s. S. 253). Salmiak entsteht ferner durch doppelte Umsetzung von Ammoniumhydrocarbonat und leichtlöslichen Chloriden[40]) oder durch Erhitzen von Ammoniumsulfat und Natriumchlorid als Sublimationsprodukt.[41])

Darstellung. Zur Darstellung benutzt man vielfach tierische Exkremente als Ausgangsprodukte. In Ägypten gewinnt man den Salmiak durch Sublimation aus dem Ruße von verbranntem Kamelmist, den man als Brennmaterial benutzt. Der Salmiak ist hier im wesentlichen bereits vor der Verbrennung gebildet, während er sich nur zum Teil erst bei der Verbrennung aus stickstoffhaltigen organischen Verbindungen (Harnstoff etc.) und Chloriden bildet. Ähnlich verbrennt man bei der sogenannten Lüttichschen Salmiakbereitung ein Gemenge von Steinkohle, Kochsalz, tierischen Abfällen und Ton, und sublimiert wiederum den Ruß, der bei der Verbrennung entsteht. Aber alle diese Verfahren sind infolge der gewaltigen Entwicklung der Leuchtgastechnik nahezu verdrängt worden; fast das gesamte im Handel befindliche Chlorammonium wird heutzutage als Nebenprodukt bei der Leuchtgasdarstellung aus Steinkohlen gewonnen. Versetzt man das bei der Steinkohlendestillation sich kondensierende Gaswasser, das u. a. Ammoniumsulfid, -cyanid, -carbonat enthält, mit Salzsäure, so erhält man eine — allerdings stark verunreinigte — Ammoniumchloridlösung. Man zieht es daher vor, durch Zusatz von Kalk das Ammoniak aus dem Gaswasser auszutreiben und in Salzsäure aufzufangen. Man erhält so überaus konzentrierte Salmiaklösungen, aus denen das feste Salz durch Eindampfen in Bleipfannen gewonnen wird. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt am besten durch Sublimation. Hierbei macht sich die Anwesenheit von Eisenchlorid störend bemerkbar, da dieses mitsublimiert. Es empfiehlt sich daher, bei dem gesamten Prozeß Eisengefäße auszuschließen und nur eisenfreie Salzsäure zu verwenden. Auch ein Zusatz von Phosphorsäure wird empfohlen, um das Eisen als Phosphat zurückzuhalten. Näheres siehe in den technischen Handbüchern.

French[41]) beobachtete die Bildung von NH_4Cl auf einem Haufen von kohlehaltiger Asche nach Begießen mit Kochsalz und SO_2-haltigem Wasser und glaubte hierauf ein technisches Verfahren gründen zu können. Doch konnte weder dieses noch eine Reihe anderer vorgeschlagener Verfahren gegenüber dem allgemein üblichen zur Geltung gelangen.

Eine Methode zur Darstellung von völlig reinem Ammoniumchlorid gibt Stas[42]) an.

Verwendung. Ammoniumchlorid dient zur Darstellung von Ammoniak, Salzsäure, Chlor und vielen NH_4-Verbindungen. Es findet ferner Verwendung beim Löten. Hier dient es dazu, die Schmelzstellen der zu

vereinigenden Metallstücke zu reinigen. Indem es beim Erhitzen Salzsäure abspaltet, werden die oberflächlichen Oxydschichten der Metalle beseitigt, welche die Legierung verhindern würden. Aus dem gleichen Grunde findet es beim Verzinnen und Verzinken von Metallen Anwendung. Auch in der Zeugdruckerei, der Farbenfabrikation und in der Pharmazie wird es gebraucht.[43]) Die Leclanché-Elemente enthalten als Elektrolytflüssigkeit Ammoniumchloridlösung. Während einige andere NH_4-Salze gute Düngemittel sind, soll sich das Chlorid für diesen Zweck nicht als geeignet erwiesen haben.[44])

Eigenschaften des festen Salzes. Ammoniumchlorid ist in reiner Form farblos. Sein Geschmack ist scharf salzig.

Die Kristallform des Ammoniumchlorids gehört dem regulären System an. Gewöhnlich bilden sich aus wäßriger Lösung spitze Trapezoeder[50, 51]) Halbflächner des Leuictoeders 303, häufig kombiniert mit einem Ikositetraeder 202. Im allgemeinen entstehen nur sehr kleine Kristalle, Körner, deren Durchmesser noch nicht 1 mm erreicht, oder farnkrautähnliche Skelette, deren Queräste knopfförmig verdickt sind. Größere Kristalle bilden sich bei Gegenwart von etwas $FeCl_3$ in der Lösung. Sind jedoch große Mengen von $FeCl_3$ zugegen, so bilden sich Würfel, die sowohl $FeCl_3$ enthalten, als auch frei von Eisen sein können. Das gleiche ist auch der Fall bei Zusatz von Harnstoff oder Chloriden von Cr^{III}, Ni^{II}, Co^{II}, Mn^{II}, Fe^{II} sowie Ammoniumsulfat und -molybdat. $AlCl_3$ bewirkt Abscheidung von Oktaedern. Aus mit HCl versetzter Ammoniumchromatlösung scheiden sich große Kristalle ab. Viele andere Zusätze sind dagegen wirkungslos (Retgers[45, 46])). Nach O. Lehmann[47]) ändert ein Zusatz von Roseokobaltchlorid zur Lösung die Form der Salmiakkristalle sehr erheblich. Auch rhombendodekaedrische Kristalle sind beobachtet worden.[48]) Aus mit $CdCl_2$ verunreinigten Lösungen scheiden sich nach O. Lehmann[49]) Würfel ab, deren Seitenflächen stark gekrümmt sind, und die, sich selbst überlassen, nach einiger Zeit in ein heftiges Zucken geraten, bis sie häufig zerspringen. Schlägt sich gasförmiger Salmiak an einer heißen Glaswand nieder, so scheiden sich kleine Würfel ab. Auch der natürliche Salmiak tritt in Würfeln auf.[167])

Mischkristalle des Salmiaks mit Kaliumchlorid sind bereits von Chevreuil und Knop[53]) beobachtet worden. Krickmeyer[54]) erhielt Mischkristalle von KCl und NH_4Cl, die Würfelform besaßen oder den Habitus des Salmiaks zeigten. Ihr spezifisches Gewicht setzt sich additiv aus dem der Komponenten zusammen. Das K- und NH_4-Salz zeigen nur beschränkte Mischbarkeit. Die Lücke der Mischungsreihe umfaßt nach Fock[55]) bei 25° das Gebiet von ca. 18 bis 97 Mol % NH_4Cl. Doch lassen die von Fock veröffentlichten Versuchszahlen diese Grenzwerte nur sehr undeutlich erkennen. Fock hat auch die Löslichkeit der Mischkristalle in Wasser bei 25° untersucht. Seine Resultate sind aus dem umstehenden Diagramm zu ersehen.

Solange der feste Teil des Systems die Bruttozusammensetzung 18 bis 97 Mol % NH_4Cl hat, sind zwei feste Phasen, nämlich die beiden gesättigten isomorphen Mischungen, zugegen, und die Zusammensetzung der gesättigten Lösung ist konstant. Die Versuchszahlen Focks*) bringen jedoch diese Kon-

*) Fock glaubt aus seinen Versuchen den Beweis erbringen zu können, daß die Ionen der Lösung, und nicht bloß, wie gewöhnlich angenommen, der undissoziierte Teil des Salzes, Einfluß auf das Verteilungsgleichgewicht feste Lösung / wäßrige Phase haben. Auf seine theoretischen Überlegungen, die allerdings keineswegs einwandfrei sind, kann hier nur verwiesen werden.

stanz nicht sehr gut zum Ausdruck. Ein Doppelsalz von NH_4Cl mit KCl nach molekularen Verhältnissen besteht demnach bei 25° jedenfalls nicht.

Mit Natriumchlorid vermag sich NH_4Cl nicht oder nur unmerklich zu mischen. Wenigstens vermochte Krickmeyer beim Auskristallisieren aus

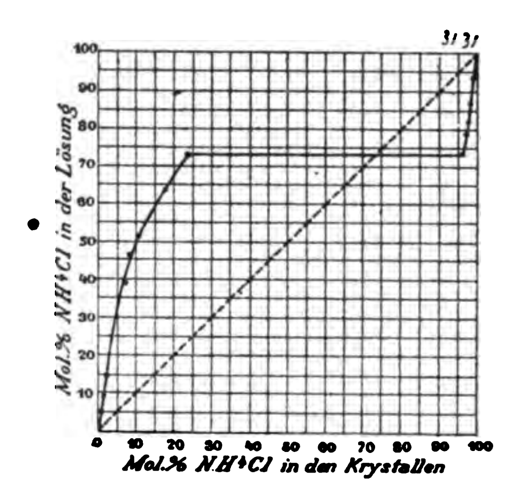


Fig. 1.

heißer Lösung nie Mischkristalle zu erhalten. Ältere Angaben deuten dagegen auf eine beschränkte Mischbarkeit hin.[52]) — Nach Goßner[56]) bilden NH_4Cl und NH_4J isomorphe Mischungen. Die Mischbarkeit ist sehr begrenzt.

Über die Mischkristalle von $FeCl_3$ und NH_4Cl s. beim Kap. Eisen.

Die Dichte des festen Salzes findet Krickmeyer[54]) bei 22° zu 1,532. Ältere Angaben (bei Krickmeyer zusammengestellt) schwanken zwischen 1,410 und 1,550. Bei —188 fand Dewar die Dichte zu 1,578.[102]) Le Blanc und Rohland[57]) finden d^{20}_{20} zu 1,496 bis 1,503. Der Kompressibilitätskoeffizient bei 1° ist nach Braun[123]) ca. $5 \cdot 10^{-6}$.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient β ist nach Fizeau[101]) $0,0_4 62546$ bei 40°.

Das Refraktionsäquivalent für D-Licht beträgt nach Le Blanc und Rohland[57]) bei 20°·22,97 (n), bezw. 12,92 (n^2) entsprechend einem Brechungsexponenten von 1,6422.

Bildungswärme: NH_3 (gasf.) + HCl (gasf.) = NH_4Cl (fest) + 41,9 Cal

$N + 4H + Cl = NH_4Cl + 75,8$ Cal

(Thomsen[53])).

Die spezifische Wärme zwischen 15 und 45° beträgt nach Kopp[60]) 0,373, zwischen 23 und 100° 0,391 nach Neumann.[781])

Verdampfung und Dissoziation. Ammoniumchlorid läßt sich, ohne zu schmelzen, verflüchtigen. Es erleidet dabei weitgehende Dissozation in Salzsäure und Ammoniak, die u. a. in einer abnormen, d. h. zu niedrigen Dampfdichte zum Ausdruck kommt. Es ist dies einer der ersten Fälle, in denen man durch die Beobachtung zu geringer Dampfdichten zur Annahme einer Dissoziation gedrängt wurde, eine Annahme, die vielfach Widerspruch fand, solange man sie nicht auf chemischem Wege bestätigt hatte. Würde Ammoniumchlorid ohne Dissoziation verdampfen, so würde seine Dampfdichte

1,847 (Luft = 1) betragen. Bineau[61]) fand nahezu den halben Wert 0,89. Deville und Troost[62]) fanden nach dem Dumasschen Verfahren bei

350° 1,01, bei 1040° 1,00

Darnach wäre die Dissoziation selbst bei 1040° nicht ganz vollständig. Neuberg[63]) fand sogar nahezu normale Dampfdichten, doch dürften seine Messungen durch methodische Fehler entstellt sein. Durch Zusatz eines der Dissoziationsprodukte muß dem Massenwirkungsgesetze zufolge die Dissoziation zurückgedrängt, somit die Dampfdichte erhöht werden. Dies ist nach Pullinger und Gardner[64]) in der Tat der Fall. Sie bestimmten nach dem V. Meyerschen Verfahren die Dampfdichten von NH_4Cl in Luft und NH_3 mit folgenden Ergebnissen:

	Dichte	
Temperatur	in Luft	in NH_3
Rotglut	0,926	—
448°	0,998 — 0,932	0,930 — 0,995 — 1,009
360°	0,944	1,128 — 1,141

Bei 360° ist der Einfluß scheinbar deutlich zu erkennen. Bei 300° ließ sich NH_4Cl in Luft noch mit merklicher Geschwindigkeit verdampfen (Dichte: 0,984), während in Gegenwart von NH_3 die Verdampfung sehr zurückgehalten wird. Ramsay und Young[65]) fanden dagegen bei Verwendung der Hofmannschen Methode bereits bei 280° nahezu vollständige Dissoziation.

Während somit fast alle genannten Untersuchungen auf eine Dissoziation hindeuten, kann man nach ihren Resultaten über den Grad der Dissoziation noch sehr im Zweifel sein. Die V. Meyersche Methode ist für Verdampfungen, die mit unvollständiger Dissoziation verbunden sind, aus prinzipiellen Gründen zu vermeiden, somit könnten die Versuche von Pullinger und Gardner, wenn wirklich unvollständige Dissoziation vorläge, kein für die Beurteilung des Zerfallgrades brauchbares Resultat geben.

Doch spricht für die Vollständigkeit der Dissoziation beim Verdampfen neben den Zahlen von Bineau und Ramsay und Young auch ein schon 1861 von v. Than[66]) angestellter Versuch. Than mischte bei 350° Salzsäuregas und Ammoniak und fand keine Volumenkontraktion oder Wärmeentwicklung. Allerdings sind seine Versuche mit trockenen Gasen ausgeführt und es ist möglich, daß hierdurch die Reaktion stark verzögert wurde. Denn wie Baker[67]) gezeigt hat, wird sowohl die Dissoziation des Salmiaks wie auch die Vereinigung von HCl und NH_3 praktisch verhindert, wenn man die Anwesenheit von Wasser durch Phosphorpentoxydtrocknung äußerst weitgehend ausschließt. Es ist dies ein Beispiel dafür, daß jede katalytische Beeinflussung einer Reaktion, wie sie im vorliegenden Fall das Wasser ausübt, in gleicher Weise auf die Gegenreaktion einwirken muß. Baker fand nach V. Meyerschem Verfahren folgende Werte der Dampfdichte von vorher intensiv getrocknetem HH_4Cl bei 350° in einer Reihe von Versuchen:

28,8 29,5 26,3 28,6 26,8 26,8 im Mittel 27,8,

während die normale Damfdichte des (undissoz.) Salmiaks 26,6 ($d_{H_2} = 1$) ist. Bei Anwendung des Dumasschen Verfahrens war jedoch ein vollkommener Ausschluß der Luftfeuchtigkeit nicht möglich, es wurde infolgedessen nur eine etwa halb so große Dampfdichte (ca. 13,6) gefunden, d. h. es trat praktisch vollkommene Dissoziation ein. Die Resultate Bakers sind später

von Gutmann[68]) angegriffen worden, doch konnte Baker[30]) die Unzulänglichkeit der von Gutmann ausgeführten Versuche nachweisen.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei den Versuchen von Than die Trocknung so intensiv war, daß die Vereinigung von HCl und NH_3 nur infolge einer Reaktionsverzögerung ausblieb. Vielmehr müssen wir schließen, daß das Gleichgewicht bei 350° wirklich sehr nahe einer vollständigen Dissoziation entspricht.

Der große Unterschied in der Dichte von NH_3 und HCl ermöglicht es, einen direkten chemischen Nachweis der Spaltung des Salmiaks zu erbringen, der auch vielfach als Vorlesungsversuch benutzt wird. Verdampft man etwas Salmiak in einem Glasrohr, in dem sich ein Asbest- oder Salmiakpfropf befindet, so diffundiert das leichtere Ammoniakgas rascher durch das Diaphragma als die Salzsäure. Durch feuchte Lackmusstreifen kann man dies in den beiden Teilen des Rohres konstatieren. Über spezielle Versuchsanordnungen vgl. Pebal[70]), Than[71]), Tommasi[72]), Reinh. und Rud. Blochmann[73]), Brenemann.[75])

Das Dissoziationsgleichgewicht des Salmiaks hat, wie man sieht, seit etwa 50 Jahren zahlreiche Forscher zur Untersuchung angeregt und ist Gegenstand lebhafter Diskussionen gewesen.[74])

Die Tendenz des Salmiaks, in den Gaszustand überzugehen, ist bei gewöhnlicher Temperatur so gering, daß sie sich im allgemeinen der Beobachtung entzieht. Bei 100° verdampft er jedoch schon merklich (Kraut[26])). Bereits um 200° gelangt die Dampfspannung ins Bereich der Meßbarkeit. Von einer bestimmten Spannung des festen Salmiaks, die durch Wahl der Temperatur festgelegt ist, wird man naturgemäß nur unter der Voraussetzung reden können, daß keines der Dissoziationsprodukte im Überschuß vorhanden ist. Horstmann[76]) fand folgende Tensionen des festen Salmiaks und Temperaturkoeffizienten:

t	p in mm Hg	dp/dt	R in Cal
200°	13,7	0,51	43,3
260°	68,7	2,51	41,7
300°	259,5	7,83	39,8
340°	778,1	10,39	37,2

Die Werte für die molekulare Verdampfungswärme R sind nach der Clausiusschen Gleichung unter Annahme vollständiger Dissoziation berechnet. Durch direkte Bestimmung fand Marignac[77]) 33,4 bis 44,6 Cal. Dieser Wert ist bei weitem größer als die meisten Verdampfungswärmen und kommt der Bildungswärme von NH_4Cl aus NH_3 und HCl recht nahe.

Durch Bestimmung der Änderung der Dampfspannung beim Zusatz eines der Dissoziationsprodukte könnte man leicht entscheiden, ob der Zerfall des dampfförmigen Salmiaks praktisch vollständig ist oder nicht.

Im Gleichgewicht mit der festen Phase NH_4Cl gilt die Gleichung

$$[NH_3] \cdot [HCl] = k.[NH_4Cl] = \text{const.}$$

Obwohl nun bei gewöhnlicher Temperatur Salmiak an sich zur Erfüllung dieser Bedingung nur unmerkliche Mengen von NH_3 und HCl erfordert, kann man doch durch künstliche Verkleinerung von $[NH_3]$ oder [HCl] die Konzentration des andern Bestandteils sehr erhöhen und ins Gebiet der Meßbarkeit bringen. So reagiert Bleioxyd schon mit so geringen Mengen von HCl,

daß beim Mischen von festem PbO und NH_4Cl bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Reaktion

$$PbO + NH_4Cl = NH_3 + Pb(OH)Cl$$

verläuft. Dieses System aus 3 Komponenten mit 4 Phasen kann bei gegebener Temperatur nur einen bestimmten NH_3-Druck aufweisen (Isambert[78]):

t =	17,5°	27,0°	36,3°	48,9°
p =	296	420	599	926 mm Hg.

Bei ca. 42° erreicht die Tension Atmosphärendruck. Es dürften noch zahlreiche ähnliche Reaktionen zu finden sein (s. Isambert[78a])).

Salmiakdampf besitzt nach J. J. Thomson[79]), de Hemptinne[80]), Braun[81]) eine nicht unerhebliche elektrische Leitfähigkeit.

Chemisches Verhalten. Beim Erhitzen von Salmiak an der Luft in Berührung mit Platin soll nach Stas etwas Salpetersäure und Chlor gebildet werden. Erhitzt man Salmiak mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure, so tritt Zersetzung ein (Hautefeuille[157])). Beim Erhitzen mit Kalium wird KCl gebildet und es entwickeln sich NH_3 und H_2 im Volumverhältnis 2 : 1 (Davy). Auch andere Metalle, z. B. Eisen, werden vom Salmiak angegriffen. Mit chlorsaurem Kali entsteht beim mäßigen Erhitzen ein stark nach Chlor riechendes Gas (Soubeiran). Viele Salze und Oxyde gehen beim Glühen mit Ammoniumchlorid in Chloride über. So werden z. B. die Alkalisulfate außer dem Lithiumsulfat leicht praktisch vollkommen in Chloride übergeführt; die Umsetzung mit Jod- und Bromkalium sowie Fluornatrium bleibt unvollständig usw.[158]) Offenbar ist theoretisch völlige Umwandlung möglich, wenn für die Fortführung der gasförmigen Reaktionsprodukte nur genügend Sorge getragen wird. Nickel- und Kobaltoxyde werden nach Santi[192]) in Metalle übergeführt.

Bei 0° vermag trocknes Salmiakpulver Schwefelsäuredampf zu absorbieren, und zwar sehr reichlich, ohne Salzsäure zu entwickeln; dabei geht das Pulver in eine erst biegsame, dann harte Masse über. Beim Erhitzen entweicht HCl und schließlich zersetzt sich das zurückbleibende Ammoniumsulfat. Auch bei Zusatz von Wasser wird HCl abgegeben.[159]) Die Annahme einer bestimmten Verbindung (Kraut[160])) ist wohl kaum gerechtfertigt. Mit KNO_2 zusammengeschmolzen, reagiert Salmiak sehr heftig unter Lichterscheinung.[161]) Beim Überleiten von Chlorkohlenoxyd über Salmiak bei 400° entsteht Harnstoffchlorid $COClNH_2$ als farbloses flüssiges Destillat.[170])

Ammoniumchlorid in wäßriger Lösung. Salmiak ist leicht in Wasser löslich. Nach Angaben bei Mulder[93]) lösen 100 g Wasser

bei	0	10	20	30	40	50	60°
g Salz	29,7	33,3	37,2	41,4	45,8	50,4	55,2

bei	70	80	90	100	110	**115,6°**
g Salz	60,2	65,6	71,3	77,3	83,8	**87,3**

Bei 115,6° siedet die gesättigte Lösung. Der kryohydratische Punkt liegt

bei	—15,8°	22,9 g	de Coppet[94]),
	—16°	23,9 g	Guthrie[99]),
	—16°	24,2 g	Meerburg.[98])

Außerdem sind auf der Eiskurve die Gefrierpunkte

—6,65°	—12,2°[95]) und
10 g	18,0 g

bestimmt (vgl. ferner Rüdorff[96]), Guthrie[97]), Meerburg[98])).

Für die Löslichkeit in Salzsäurelösungen bei 0° fand Engel[154])

Mol HCl/l	0	0,29	0,55	0,785	1,085	2,14	5,3	6,1
Mol NH_4Cl/l	4,6125	4,36	4,10	3,915	3,645	2,737	1,088	0,88

Die Löslichkeitserniedrigung durch NH_3-Zusatz ist natürlich gering, da Ammoniak nur wenig NH_4·-Ionen bildet und sich wohl auch Ammoniakate in geringem Maße in der Lösung bilden.[194])

Weitere Angaben über Löslichkeit von Ammoniumchlorid in Wasser und gesättigten Lösungen anderer Salze sind zusammengestellt bei Comey[100]), Noyes[105]); über das System NH_4Cl, $NaNO_3$, NaCl, H_2O siehe Meyerhoffer.[195])

Mit wachsendem Druck fällt die Löslichkeit. v. Stackelberg[113]) fand bei 18,5 bis 19,0° in 1 g Lösung

bei	0 Atm.	500 Atm.
	272	258 mg Salz,

somit pro 100 Atm. eine Löslichkeitsabnahme von 2,6 mg. Siehe ferner Braun[106]), Sorby.[107])

Die Auflösung des Ammoniumchlorids in Wasser ist mit einer erheblichen Volumzunahme verbunden, wie zuerst Michel und Krafft[87]) beobachtet haben. Nach Thomsen[82]) tritt beim Auflösen von 1 Mol NH_4Cl in 30 bis 40 Mol H_2O eine Ausdehnung des Flüssigkeitsvolumens um 38,0 ccm ein. Löst man in (2000 — m) g Wasser, wo m das Molekulargewicht des Salmiaks ist, ein Mol des Salzes, so tritt bei 20° eine Volumenzunahme der Flüssigkeit von 36,8 ccm ein (Ostwald[83])).

Schiff und Monsacchi[45, 46]) geben folgende Zusammenstellung:

Proz.	d_4^{19}	Volum von 100 g Lösung in ccm	Volum der Komponenten in ccm	Differenz
30	1,0846	92,1999	89,8188	2,381
25	1,0714	93,3358	91,5413	1,794
20	1,0579	94,5209	93,2609	1,260
15	1,0498	95,8038	94,9864	0,817
10	1,0293	97,1534	96,7091	0,444
5	1,0145	98,5707	98,4252	0,1445

Vgl. auch [86, 88, 89, 90, 186]).

Die Dichte verschieden konzentrierter Lösungen läßt sich bei 19° durch die Interpolationsformel:

$$d_4^{19} = 1 + 0{,}00294\,p + 8\cdot10^{-7}\,p^2 - 16\cdot10^{-8}\,p^3$$

wiedergeben, wo p den Prozentgehalt der Lösung bedeutet.[84])

Interpolationstabelle für Dichten wäßriger NH_4Cl-Lösungen.

Proz.	d^{15} (Gerlach[103]))	d^{19} (Schiff[85]))	Proz.	d_4^{18} (Kohlrausch[104]))
2	1,0063	1,0058	5	1,0142
4	1,0126	1,0116	10	1,0289
6	1,0188	1,0174	15	1,0430
8	1,0248	1,0233	20	1,0571
10	1,0308	1,0293	25	1,0710
12	1,0366	1,0351		
14	1,0432	1,0409		
16	1,0480	1,0467		
18	1,0537	1,0523		
20	1,0593	1,0579		

Die Änderung des Volumens von Salmiaklösungen zwischen 0 und 100° siehe bei Gerlach[103]), die Änderung des Prozentgehaltes mit der Temperatur siehe bei Fuchs.[91])

Das Molekularvolum des gelösten Chlorids berechnet Traube[114]) nach den Dichtemessungen von Gerlach ($^{15}/_{15}$) für die Prozentgehalte p zu

p	5	10	15	20	25	100
v_m	36,9	37,5	38,1	38,5	39,0	35,2

Bei der Auflösung eines Mols in 200 Mol Lösungswasser werden 3,9 Cal gebunden[108]), bei Anwendung von 120 Mol 4,0 Cal bei 10°[109]), also nahezu derselbe Betrag.[110]) Den Temperaturkoeffizienten der Lösungswärme berechnet v. Stackelberg für verschiedene Konzentrationen.[113]) 30 Teile Salz mit 100 Teilen Wasser gemischt, lassen die Temperatur von 13,3° auf —5,1° sinken (Rüdorff[112])).

Verdünnt man eine Lösung, die 2 Mol Salz in 20 Mol Wasser enthält, mit m Mol Wasser, so treten folgende Wärmetönungen auf:

m	50	100	200	400
Cal	—0,174	—0,242	—0,258	—0,258 (Thomsen[196])).

Die Neutralisationswärme von NH_3 und HCl in wäßriger Lösung beträgt 12,45 Cal nach Berthelot[111]), nach Thomsen[111a]) 12,27. Die Neutralisation ist mit einer Volumkontraktion verbunden.[115])

Die spezifische Wärme der Lösungen ermittelte Marignac[201]):

2 Mol Salz in	50	100	200 Mol H_2O
Spez. Wärme zw. 20—52°	0,8850	0,9382	0,9670

S. ferner Thomsen[782]), Winkelmann.[783])

Die Molekularrefraktion für die Na-Linie beträgt in einer 6,25prozentigen Lösung 22,53 (n) bzw. 13,32 (n^2) (Bach[116]), Buchkremer[117]), Dijken[118]), Gladstone und Perkin[59])).

Die molekulare magnetische Drehung einer 27,08%igen Lösung ist nach W. H. Perkin[58]) 6,096. Die Dispersionskonstante $(\nu_\beta - \nu_\alpha)/\nu_D \cdot 10^3$ ist bei 16° für die 1 n-Lösung 35,0; ν sind die Differenzen der Brechungsindices von reinem Wasser und Lösung, und zwar für die Linien H_α, H_β, D. Die molekulare Dispersion (H—A) einer konzentrierten Lösung hat den Wert 1,52.[59])

Die Oberflächenspannung von NH_4Cl-Lösungen hat Forch[197]) bestimmt:

Mol/l	t°	d_t	α_t	ω/m
4,864	16,3°*	8,537	0,746	0,153
3,925	16,8	8,387	0,603	0,153
3,140	16,3	8,267	0,474	0,151
2,432	15,9	8,165	0,367	0,151
0,584	16,0	7,884	0,088	0,150

α_t ist die Oberflächenspannung der Lösung bei t° in mg/mm, $\omega = \alpha_{Lös.} - \alpha_{Wasser}$. Siehe ferner Canestrini[120]), Volkmann[198]), Whatmough.[199])

Die Kompressibilität zwischen 1 und 0 Atm. bestimmte Schumann.[121]) Es ergaben sich folgende Volumenabnahmen bei Druckzunahme um 1 Atm. (in Millionteln des Volumens bei einer Atm.).

% Salz	5	10	15	20
bei 0°	48,7	44,7	42,4	40,0
bei 15°	44,6	42,3	41,3	38,3

Die Kompressibilität sinkt also mit steigender Temperatur im Gegensatze zu andern Salzlösungen (vgl. auch F. Braun[122]). Den Kompressionskoeffizienten der bei 1° gesättigten Lösung gibt Braun[123]) zu $38 \cdot 10^{-6}$ an. Siehe ferner [124, 126]). Nach Schumann[121]) ist die Kompressibilität bei 0° größer als die des reinen Wassers, doch konnten dies Röntgen und Schneider[125]) nicht bestätigen.

Die innere Reibung der 1 n-Lösung beträgt bei 17,6° bezogen auf Wasser von der gleichen Temperatur, 0,977 (Arrhenius[127])), bei ca. 16° 0,9792 (Abegg[129])), der 2n-Lösung 0,9680. Für 25° fand Kanitz[128]):

1/1	1/2	1/4	1/8	n-Lösung
0,9884	0,9976	0,9990	0,9999	

Bei höheren Temperaturen (von ca. 30° an) ist die innere Reibung in Salmiaklösungen größer als die des reinen Wassers von der gleichen Temperatur.[208]) Bei konzentrierten Lösungen nimmt die innere Reibung mit wachsendem Druck zu, und zwar ist die prozentische Änderung dem Druck fast proportional.[130])

Die Diffusionskonstante bei 20° ist nach Schumeister und Scheffer[131]):

Konz. d. Lösung:	8	10	48	130 g/l
K_{20}	1,32	1,36	1,37	1,33 g/cm · Tag

Siehe auch Long[132]), Graham.[133])

Nach Versuchen von Walden[134]) vermag Ammoniumchlorid in wäßriger Lösung durch Niederschlagsmembranen von Ferrocyankupfer, Ferrocyankobalt, Ferrocyanzink usw. hindurchzudiffundieren.

Die molekulare Depression der Temperatur der maximalen Wasserdichte beträgt nach de Coppet[135]) 7,07 bis 7,26 und steigt mit der Konzentration.

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers bei 100° in Lösungen (g Gramm in 100 g H_2O) des Chlorids hat Tammann[136]) bestimmt:

g	6,48	9,97	16,77	20,83	28,15	37,79	43,98	51,66	62,25
mm Hg	28,6	43,3	72,4	92,4	124,4	158,3	184,6	207,2	245,0

Dampfdruckerniedrigung bei wechselnder Temperatur und Konzentration[137]):

p_{H_2O}	43,2	72,7	305,0	542,5	768,1
6,06 g	—	—	9,3	17,2	23,7 mm
24,38 g	5,8	10,5	42,1	74,8	103,2 „
28,52 g	6,8	12,2	50,2	89,8	125,8 „
48,04 g	—	18,0	77,4	139,9	—

(Auszug aus der Originaltabelle.) Die Temperaturen sind durch den Dampfdruck des reinen Wassers p_{H_2O} gekennzeichnet. (Siehe auch einzelne Angaben bei Walker[139]), Raoult.[140]))

Die Siedetemperaturen verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen sind von Gerlach[138]) bestimmt:

g Salz in 100 g Wasser	6,5	19,0	34,6	50,6	67,8	87,1
Temp.	101	103	106	109	112	114,8°.

114,8° ist der Siedepunkt der an NH_4Cl gesättigten Lösung.

Gefrierpunktsmessungen hat W. Biltz[141]) ausgeführt:

g/100 g H_2O	Gefr. Temp.	g-Mol/1000 g H_2O	Mol.-Ern.
0,2195	−0,130°	0,0410	3,4 °
1,402	−0,889	0,2620	3,39
2,900	−1,845	0,5418	3,41
4,269	−2,638	0,7975	3,33
5,633	−3,510	1,0525	3,34

Messungen von Loomis[142]) erstrecken sich auf noch etwas tiefere Konzentrationen:

g/100 ccm Lös.	Gefr.-Temp.	g-Mol/l Lös.	Mol.-Ern.
0,0535	−0,0356°	0,0100	3,6 °
0,1074	−0,0711	0,0200	3,56
0,1873	−0,1224	0,0350	3,50
0,5352	−0,3434	0,1000	3,43
1,0704	−0,6792	0,2000	3,396
2,1408	−1,3573	0,4000	3,393
3,7464	−2,384	0,7000	3,41

Siehe ferner H. C. Jones.[143]) Ältere Angaben rühren von Rüdorff[144]), de Coppet[152]), Raoult.[140])

Die Werte der Äquivalentleitfähigkeiten wäßriger Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und die aus ihnen folgenden Dissoziationsgrade sind nach Jones und West[145]) folgende:

v	0° Λ	0° α	14,5° Λ	14,5° α	25° Λ	25° α	35° Λ	35° α
2	62,76	84,0	89,86	81,3	109,2	97,2	129,9	77,7
8	66,17	88,4	96,11	87,0	118,6	86,1	142,8	85,4
16	68,02	90,8	99,26	89,8	123,2	89,4	148,2	88,6
32	70,2	93,8	102,4	92,7	127,6	92,6	153,7	91,9
128	73,08	97,6	107,6	97,4	133,4	96,8	161,4	96,5
512	74,39	99,4	109,8	99,4	136,8	99,3	165,4	98,9
1024	74,84	100,0	110,5	100,0	137,8	100,0	167,2	100,0

Nach Kohlrausch[146]) bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
Λ	127,4	129,8	133,1	134,5	136,8	138,0
	126,3	129,8	132,8	135,0	136,4	137,9

van't Hoff und Reicher[147]) haben eine Messungsreihe bei 14 ausgeführt. Bestimmungen von Kohlrausch bei 18° s. unten, S. 260; s. auch Dennhardt.[204])

Gibt man die Abhängigkeit des spez. Leitvermögens von der Temperatur durch die Formel $\varkappa_t = \varkappa_0 (1 + c_1 t + c_2 t^2)$ wieder, so nehmen die Koeffizienten für verschieden konzentrierte Lösungen folgende Werte an:

% Salz	$\varkappa_1 \cdot 10^4$	$c_1 \cdot 10^4$	$c_2 \cdot 10^6$	
5	610	269	67	Kohlrausch u. Grotrian.[200]
10	1216	245	61	
15	1826	223	47	
20	2403	220	13	

Die Überführungszahl n des Kations hat nach Bein, Hittorf[202]) und Jahn[792]) folgende Werte:

Temp.	Verd. v	Überführungszahl	Autor
0°	29,4—120	0,487—0,490	Jahn
10°		0,486	Hittorf
18°	29,4—119	0,490—0,493	Jahn
18°		0,499	Bein
22°		0,487	Bein
30°	29,5—120	0,494—0,495	Jahn

Die Messungen von Jahn haben Anspruch auf sehr hohe Genauigkeit. Siehe auch Masson.[176])

Elektrolytische Dissoziation in wäßriger Lösung. Wie aus den Werten für die Äquivalentleitfähigkeit und aus den Gefrierpunktserniedrigungen leicht zu ersehen, ist Ammoniumchlorid in Lösung bereits bei mäßigen Verdünnungen weitgehend in seine Ionen gespalten. Als starker Elektrolyt folgt es dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht, befriedigt jedoch mit ziemlicher Genauigkeit dessen modifizierte, von Rudolphi gegebene Form.[148])

$t = 18°$ $\Lambda_\infty = 121{,}5$ Leitfähigkeiten nach Kohlrausch

v	10	20	33,3	100	166,7	500	1000	1667	5000
Λ	103,5	107,8	110,1	114,2	115,7	118,0	119,0	119,7	120,4
k	1,55	1,56	1,52	1,47	1,47	1,46	1,47	1,60	1,53

Die Rudolphische Konstante k schwankt nur in relativ engen Grenzen. Die nach den verschiedenen Methoden ermittelten Ionisationsbeträge stimmen ziemlich überein. Den beiden wichtigsten Methoden, den Bestimmungen durch Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen, tritt noch die de Vriessche[149]) plasmolytische Methode an die Seite, die eine direkte Bestimmung des osmotischen Druckes gestattet.

Der van't Hoffsche Faktor i hat in der 0,14 n-Lösung bei 14° folgende Werte[147]):

nach de Vries	Kohlrausch	van't Hoff u. Reicher
1,82	1,84	1,89.

Nach den kryoskopischen Bestimmungen von Loomis ergibt sich ca. 1,85.

Für eine Lösung, die 1 g im Liter enthält, gibt Arrhenius[150]) an:

i aus Leitf.	Kryosk.
1,88	1,84.

Weniger gut ist die Übereinstimmung, welche Kistiakowsky[151]) bei höheren Konzentrationen unter Benutzung de Coppetscher kryoskopischer Messungen findet:

norm.	i aus Gefr.	Leitf.	Diff.
1,0	1,84	1,75	0,09
2,0	1,88	1,73	0,15
3,0	1,93	1,69	0,24
4,0	1,96	1,66	0,30

Siehe ferner Jones.[143])

Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen durchlaufen mit wachsender Konzentration ein Minimum, um dann wieder anzusteigen. Dies deutet nach Jones und Getman[155]) auf eine Hydratbildung, die allerdings hier wie bei den Alkalichloriden recht gering sein dürfte. Im gleichen Sinne sprechen Siedepunktsbestimmungen von S. M. Johnston.[784])

Die Ionisation des Ammoniumchlorids in wäßriger Lösung ist in verdünnten Lösungen dem Betrage nach kaum verschieden von der des Kalium- und Natriumchlorids. Dies folgt aus kryoskopischen und Leitfähigkeitsmessungen usw. und wurde auch von Noyes[153]) aus der Löslichkeitserniedrigung von TlCl in Alkalichloriden und Ammoniumchlorid bestätigt.

Hydrolyse. Die hydrolytische Spaltung des Ammoniumchlorids kann infolge der Stärke seines sauren Bestandteils, namentlich bei gewöhnlicher Temperatur, nur äußerst schwache Beträge erreichen. Immerhin wird sie bei höherer Temperatur sehr leicht merklich; Salmiaklösungen verlieren beim Kochen Ammoniak und werden sauer. Dies hat schon Fittig[11]) beobachtet. Nach Leeds[12]) reagiert eine 11 proz. Lösung bereits bei ca. 37° auf Alizarinpapier sauer, doch fehlt die Angabe, ob diese Reaktion sofort nach dem Lösen oder erst nach einiger Zeit eintritt. Auf der Verteilung des hydrolytisch abgespaltenen Ammoniaks zwischen Lösung und Gasraum basieren einige quantitative Untersuchungsmethoden des Hydrolysengrades, deren genauere Darlegung im allgemeinen Abschnitt S. 245f. gegeben ist. Naumann und Rücker[15]) fanden in 4 n-Lösung den proz. Hydrolysengrad zu 0,02, in 2 n-Lösung zu 0,03 beim Siedepunkt.

Die elektrolytische Zersetzungsspannung einer $^1/_1$ n-Lösung an Pt-Elektroden ist bei 20° nach Le Blanc[6]) 1,70; sie ist um etwa 0,3 Volt kleiner als die des Kalium- und Natriumchlorids unter den gleichen Umständen.

Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen mit Pt-Elektroden wird nach Kolbe[156]) weder O_2 am positiven noch H_2 am negativen Pol frei, dagegen bilden sich Tropfen von Chlorstickstoff an letzerem.

Chemisches Verhalten in wäßriger Lösung. Nach Leeds ist eine Ammoniumchloridlösung nicht unbegrenzt haltbar. Er fand, daß sich nach Verlauf von 2 Jahren in einer ursprünglich klaren Lösung weiße Flocken abgesetzt hatten und Salpetersäure nachweisbar war.[162]) Derselbe beobachtete jedoch selbst beim Zusatz von Pilzen (?) keine Zersetzung, wenn die Luft ausgeschlossen wurde.[163]) Nach Cornwall[164]) tritt diese Zersetzung überhaupt nur in unerheblichem Umfange ein.

Da Ammoniumnitrit beim Erhitzen Stickstoff entwickelt, so ist es selbstverständlich, daß dies auch beim Kochen einer Lösung von NH_4Cl und KNO_2 der Fall ist. Da sich bei diesem Vorgange im Destillat auch Ammoniak vorfindet, glaubt Wright[165]) auf besondere Nebenreaktionen schließen zu dürfen; doch ist die Ammoniakabspaltung beim Kochen wohl nur eine hydrolytische. Berger[166]) hat die Umsetzung von Ammoniumchlorid

und Kaliumnitrit in wäßriger Lösung bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen näher untersucht. Nach ihm tritt bereits bei 0° Stickstoffentwicklung ein, doch wächst die Reaktionsgeschwindigkeit sehr rasch mit der Temperatur. Sie nimmt in äquimolekularen Lösungsgemischen bis zu Konz. von 50 g/l proportional mit der Verdünnung ab. Im vorliegenden Fall wird das Produkt der Umsetzung, NH_4NO_2, zersetzt und somit die weitere Umsetzung begünstigt. Auch mit Trinatriumphosphat tritt nach Berthelot[168]) weitgehende Umsetzung ein, wie aus den Wärmetönungen hervorgeht:

$$Na_3PO_4 + 3NH_4Cl - 5960 \text{ Cal}$$
$$Na_3PO_4 + 2NH_4Cl - 5630 \text{ Cal}$$
$$Na_3PO_4 + 1NH_4Cl - 4840 \text{ Cal}$$
$$Na_3PO_4 + \tfrac{1}{2}NH_4Cl - 2620 \text{ Cal.}$$

Infolge seiner, wenn auch geringen, hydrolytischen Spaltung wirkt Chlorammoniumlösung auf Eisen ein, und zwar weit stärker als Chlornatrium.[169])

Chlorammonium zeigt die gewöhnlichen Reaktionen des Ammoniumions. Es entwickelt daher mit vielen Metalloxyden Ammoniak und vermag sogar einige recht schwer lösliche, wie z. B. SnO[171]) unter Chlorürbildung zu lösen. Durch Bromwasser wird Stickstoff frei gemacht (vgl. S. 245). Heiße Salmiaklösungen vermögen beträchtliche Mengen von Calciumcarbonat zu lösen, während in der Kälte Ammoniumcarbonat aus $CaCl_2$-Lösungen Calciumcarbonat fällt. Es liegt also hier ein Gleichgewicht vor, bei dem sämtliche Komponenten in der Lösung in meßbaren Mengen auftreten (Schreit[172])). Hier ist wohl, namentlich in der Wärme, die Hydrolyse wegen der gleichzeitigen NH_3-Addition an $Ca^{\cdot\cdot}$ besonders groß und gibt somit Bicarbonation. Das gleiche gilt von Ba-, Sr-, Mg-, Cu-, Co-, Ni-Carbonat[158]) (Cantoni und Goguelia[173])). Auch die Hydroxyde von Mg, Zn, Cd, Mn[174]) sind in NH_4Cl-Lösungen löslicher als in reinem Wasser. Näheres darüber siehe bei den betreffenden Metallen. Hyposulfite werden beim Kochen mit NH_4Cl nach: $Na_2S_2O_3 + 2NH_4Cl = 2NaCl + H_2O + 2NH_3 + SO_2 + S$ zerlegt[192]), offenbar nur eine Folge der hydrolytischen HCl-Abspaltung. Das gleiche gilt von der Reaktion mit BaO_2. In der Wärme wird Sauerstoff, in der Kälte H_2O_2 gebildet.[192])

Katalytische Wirkungen. Chlorammonium wirkt auf die Reaktion zwischen Jodsäure und schwefliger Säure beschleunigend (Landolt[175])), wohl infolge seiner Hydrolyse. Die Zuckerinversion erfährt durch NH_4Cl-Zusatz eine erhebliche Beschleunigung. Setzt man zu einer HCl-Lösung NH_4Cl, so wirkt sie stärker katalytisch auf die Zuckerinversion als die NH_4Cl-freie Säurelösung, obwohl die H-Ionenkonzentration durch den gleichionigen Zusatz eine Verminderung erfährt (Arrhenius[177])). Die Geschwindigkeit der hydrolytischen Zersetzung des Carbonylsulfids ist in 1 n NH_4Cl-Lösung nach Buchböck[178]) etwas größer als in reinem Wasser, wohl ebenfalls wegen der hydrolytisch vorhandenen $H^{\cdot}$

Ammoniumchlorid in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Salmiak ist in zahlreichen nichtwäßrigen Substanzen löslich. In 100prozentigem Äthylalkohol lösen sich bei 19° nach Lobry de Bruyn[179]) 0,62 g auf 100 g Lösungsmittel. In wäßrigem, 45prozentigem Alkohol lösen sich nach Gérardin[180]) bei

4°	8°	27°	38°	56°
11,2	12,6	19,4	23,6	30,1 g

auf 100 g Lösungsmittel. Bei 30° fand Bathrick[181]) in Alkohol-Wassergemischen vom Alkoholprozentgehalt p:

p	87,9	75,6	65,0	54,3	45,9	25,9	8,3	0,0
g NH_4Cl	2,9	6,4	9,6	14,0	17,0	27,5	35,3	40,4

In 100prozentigem Methylalkohol ist die Löslichkeit bei 19,5° 3,35[179]), in 98prozentigem 3,52.

Leitfähigkeiten von methylalkoholischen Lösungen hat Carrara[182]) bestimmt. Zum Vergleich sind die Messungen an wäßriger Lösung danebengestellt:

t = 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	2048	∞
Λ Methyl.:	66,87	74,66	80,30	84,69	90,03	91,65	93,35	96,24
Λ Wasser:	126,3	129,8	132,8	135,0	136,4	137,9	—	140,6

Auch in flüssiger Ameisensäure ist Salmiak löslich. Die Schmelzpunkterniedrigungen, welche NH_4Cl in Ameisensäure hervorruft, sind von Zanninovich-Tessarin[183]) bestimmt und deuten auf elektrolytische Dissoziation hin. Unter Berücksichtigung der für Ameisensäure bekannten Depressionskonstante wurden die Dissoziationsgrade in der folgenden Tabelle berechnet:

Konz.	Δ	Molekularerniedr.	Dissoziationsgrad
0,362	0,29	42,85	0,54
0,938	0,75	42,74	0,54
1,293	0,99	40,92	0,47
1,903	1,43	40,17	0,45
2,888	2,23	41,30	0,49

Löslichkeiten in Aceton-Wassergemengen haben Herz und Knoch[184]) bestimmt. Während Aceton und Wasser an sich lückenlos mischbar sind, tritt beim Sättigen der Mischungen mit Salmiak innerhalb gewisser Grenzen Entmischung ein.

t = 25°.

Lösung +	100 0	90 10	80 20	70 30	60 40	**53,5** **46,5**	**14,3** **85,7**	10 ccm Wasser 90 ccm Aceton
Millimol NH_4Cl	585,5	534,1	464,1	396,7	328,5	**283,7**	**18,9**	9,4
d^{25}_4	1,0793	1,0618	1,0451	1,0263	0,9998	0,9800	0,8390	0.8274

Die fettgedruckten Zahlen bezeichnen die Zusammensetzung der beiden im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phasen.

Dieselben Verfasser bestimmten die Löslichkeit in Glyzerin-Wassergemischen. In 100 ccm Lösung von G Gewichtsprozenten Glyzeringehalt lösen sich m Millimol bei 25°.

G	0	13,28	25,98	45,36	54,23	83,84	100
m	585,1	544,6	502,9	434,4	403,5	291,4	228,4
d^{25}_4	1,0793	1,0947	1,1127	1,1452	1,1606	1,2225	1,2617

In flüssigem Ammoniak ist Ammoniumchlorid nach Franklin und Kraus[185]) leicht löslich. Die Molekularleitfähigkeiten haben nach denselben Forschern bei —33° folgende Werte:

v	9,84	19,80	39,14	77,36	152,9	302,3	597,3
Λ	68,75	79,05	93,13	112,0	131,7	163,3	194,3

Siehe auch [189]).

Bei niederen Verdünnungen sind die Leitfähigkeiten kleiner als die in wäßriger Lösung beobachteten, während bei höheren Verdünnungen das Umgekehrte der Fall ist. Dies findet seine Erklärung darin, daß die Ionenbeweglichkeiten im flüssigen NH_3 größer sind, hinsichtlich der dissoziierenden Kraft jedoch das Wasser höher steht. Nimmt man $\Lambda_\infty = 304$ [187]), so ergeben sich folgende Dissoziationsgrade α, denen Werte von α für wäßrige Lösungen zum Vergleich zur Seite stehen:

v	3,3	10	100	1000	
α_{NH_3}		0,23	0,39	0,67	t = —33°
α_{H_2O}	0,80		0,85	0,94	t = +18°

Bei verschiedenen Temperaturen fanden Franklin und Kraus [188]):

0,01157 g NH_4Cl gelöst in 2,122 g NH_3; v = 14,43.

T abs.	235	257	277	298
Λ	70,9	75,1	77,5	68,8

Bei der Elektrolyse von Chlorammonium in flüssigem NH_3 bei —60 bis 80° scheidet sich nach Moissan [190]) am positiven Pol Chlor ab, das bei dieser Temperatur auf NH_3 nicht einwirkt, am negativen nur Wasserstoff.

In flüssiger wasserfreier Cyanwasserstoffsäure fanden Kahlenberg und Schlundt [191]) die Molekularleitfähigkeit Λ bei 0° zu 191,3 für v = 66,15. Die Lösung war fast an Ammoniumchlorid gesättigt.

Für wäßrige Lösungen, die nur etwa bis 10 Volumprozent der folgenden Nichtelektrolyte enthalten, läßt sich die Leitfähigkeit l nach Arrhenius [192]) gemäß der Formel

$$l = l_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} x\right)^2$$

darstellen, wo l_0 die entsprechende Leitfähigkeit in reinem Wasser und x die Anzahl Volumprozente des Nichtelektrolyten ist. Die Koeffizienten α haben für $^1/_4$ n NH_4Cl die Werte:

Methylalkohol	Äthylalkohol	Äther	Aceton	Rohrzucker
18,5	23,4	18,0	17,5	27,5

Ammoniakate des Ammoniumchlorids (Troost [193])). Diese Verbindungen werden durch Einwirkung von trocknem NH_3 auf wasserfreies NH_4Cl bei niederer Temperatur erhalten.

$NH_4Cl \cdot 3NH_3$, doppelbrechende Kristalle, die bei +7° schmelzen. Die Existenzbedingungen dieses Ammoniakats sind aus den folgenden Dissoziationstensionen zu ersehen, die sich vermutlich auf den Übergang

$$NH_4Cl \cdot NH_3 \longrightarrow NH_4Cl + 3NH_3$$

beziehen:

Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg
—36,0	140	—17,7	360	+3,0	1255
—28,6	165	—16,0	395	+5,0	1415
—27,0	180	—13,0	485	+6,0	1480
—23	240	— 6,0	730	+7,0	1660
—20,0	310	0,0	1035	+8,0	1800

$NH_4Cl \cdot 6NH_3$ schmilzt bei —18°. Es läßt sich leicht unterkühlen. Für die folgenden NH_3-Tensionen, die den Übergang Hexaammoniakat ⟶ Triammoniakat charakterisieren, ist vermutlich das feste 6-Ammoniakat die eine der beiden kondensierten Phasen:

Temp.	mm Hg	Temp.	mm Hg
−36,0	580	−27	805
−33,0	665	−25	980
−31,1	750	−23	1060
−28,6	835	−21	1130

Ammoniumbromid, NH_4Br, (M. G. = 98,00) entsteht durch Addition von gasförmigem NH_3 an HBr oder durch Neutralisation der wäßrigen Lösungen der Komponenten und Eindampfen der Lösung. Auch bei der Einwirkung von Brom auf NH_3-Gas wird es neben Stickstoff erhalten (Balard):

$$4NH_3 + 3Br = 3NH_4Br + N.$$

Mit wäßrigem NH_3 verläuft die Reaktion nicht quantitativ nach dieser Gleichung; es bildet sich als Nebenprodukt Hypobromit (Schönbein[206]); vielleicht auch Bromat (Bosetti[207]), was jedoch von Thümmel[212]) bestritten wird. Bei der Kristallisation aus wäßriger Lösung bildet das Bromid nach Retgers[208]) wasserklare, trapezoedrische Skelette von farrenkrautähnlicher Struktur. Enthält die Lösung Harnstoff, $CrCl_3$ oder $PbCl_2$, so läßt sich die Abscheidung würfelförmiger Kristalle erzielen.

Ammoniumbromid bildet nach Fock[55]) mit Kaliumbromid Mischkristalle. Die Mischbarkeit ist begrenzt. Die Grenzen sind 40 Mol-Prozent NH_4Br, 60 Mol-Prozent KBr und $98^1/_2$ Prozent NH_4Br, $1^1/_2$ Prozent KBr.

Das Salz besitzt scharf salzigen Geschmack. Ursprünglich farblos, färbt es sich an der Luft durch Oxydation allmählich gelb infolge von Bromabscheidung und reagiert dann sauer. Nach Thümmel[212]) tritt diese Reaktion jedoch nie ein, was wohl kaum richtig ist.

Das spez. Gew. der kristallisierten Substanz ist nach Eder[209]) bei 15° 2,327, nach der Sublimation bei 15°: 2,339; nach Schiff und Monsacchi[84]) d_4^{20}: 2,3956. Ältere Angaben rühren u. a. von Slavik[210]), Bödecker[39]), Schröder[211]) her.

Bildungswärme: NH_3 (Gas) + HBr (Gas) = NH_4Br (fest) + 45000 Cal (Thomsen[213, 216])),
N + 4H + Br = NH_4Br + 66400 Cal (Thomsen[214]), Berthelot[215])).

Ammoniumbromid läßt sich sublimieren; der Dampf ist nach Dampfdichtebestimmungen von Deville und Troost[62]) so gut wie vollständig in NH_3 und HBr gespalten:

Temp.	440°	860°	(berechnet für vollständige
Dampfd.	1,67	1,71	Diss. 1,70 (Luft = 1))

Die Löslichkeit in Wasser ist groß. Nach Eder[209]), Guthrie[217]), Gerlach[100]) lösen 100 g Wasser

bei	−17°*)	10°	15°	16°	30°	50°	100°
g NH_4Br	47,3	66,3	69,7	72,0	81,4	94,4	128

Bei der Auflösung eines Mols Salz in 200 Mol Wasser werden 4400 Cal absorbiert.[216]) Löst man 25 g Salz in 50 g Wasser, so beträgt die Temperaturerniedrigung 16°.[209]) Die Neutralisationswärme von NH_3 und HBr in verdünnter wäßriger Lösung beträgt 12400 Cal.[160]) Die spez. Wärme der 2,6prozentigen Lösung (200 H_2O auf 1 Mol Salz) ist 0,968 bei 18°.[782])

*) Kryohydratischer Punkt.

Löst man 1 Mol (m Gramm) des Salzes in 2000—m Gramm Wasser von 20°, so findet eine Volumvermehrung der Flüssigkeit um 47,0 ccm statt.

Dichtebestimmungen an wäßrigen Lösungen bei verschiedenem Salzgehalt und wechselnden Temperaturen haben Eder[209]), Favre und Valson[218]), Nicol[219]), W. H. Perkin[220]) ausgeführt. Eine Zusammenstellung der Resultate geben Schiff und Monsacchi.[84]) Die Werte für d_4^{20} fügen sich der Formel (p = Prozentgehalt):

$$d_4^{20} = 1 + 0{,}00506\ p + 0{,}000045\ p^2$$

mit guter Annäherung.

Das Molekularvolumen des gelösten Bromids berechnet Traube[4]) nach den Dichtemessungen von Perkin ($^{15}/_{15}$) für die Prozentgehalte p zu

p	25,0	40,423	100
v_m	44,3	44,8	41,0

Die Kompressibilität und Oberflächenspannung von wäßrigen Lösungen des Ammoniumbromids untersuchten Röntgen und Schneider[125]), die Viskosität verschieden konzentrierter Lösungen verfolgte Sprüng.[205]) Die molekulare magnetische Rotation der 25prozentigen Salzlösung ist 10,20.[220]) Die Molekularrefraktion (n) ist in verdünnter Lösung für die A-Linie 28,5, die Dispersion (H—A) 2,49.[59]) Für die Dampfdruckerniedrigung bei 100° fand Tammann[136]):

Mol/1000 g H_2O	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10
mm Hg Depression	11,9	23,9	48,8	74,1	99,4	121,5	145,5	190,2	228,5

Dampfdruckerniedrigung bei wechselnder Temperatur und Konzentration nach Tammann[137]):

p_{H_2O}	62,9	121,9	222,2	362,4	550,0	777,8 mm
14,52 g/100 g H_2O	2,6	5,8	9,5	16,7	24,3	36,8
28,87 g	6,0	11,7	20,0	34,4	51,6	74,9
55,60 g	11,6	22,5	38,8	66,0	100,3	142,7
60,82 g	12,8	25,2	44,1	72,1	109,5	155,8

Die Temperaturen sind durch Dampfdrucke des reinen Wassers p_{H_2O} gekennzeichnet.

Die molekulare Depression des Dichtemaximums durch Auflösen von NH_4Br in Wasser beträgt nach de Coppet[282]) 8,7°.

Die Diffusionsgeschwindigkeit in wäßriger Lösung ist kleiner als die von KBr, größer als die des Na-Salzes (J. H. Long[132])). Da die Wanderungsgeschwindigkeiten von $K^{\cdot}$ und $NH_4^{\cdot}$ fast gleich sind, sollte man allerdings keinen merklichen Unterschied in den Diffusionsgeschwindigkeiten von KBr und NH_4Br erwarten.

Molekularleitfähigkeiten bei 25° bestimmten Zelinsky und Krapiwin.[221])

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	127,2	131,8	135,3	138,6	141,2	143,5	145,6

Die folgende Tabelle enthält die molekularen Leitfähigkeiten von Ammoniumbromid in wäßriger Lösung bei wechselnden Temperaturen und die aus ihnen folgenden Dissoziationsgrade nach Jones und West.[145])

v	0°		12,5°		25°		35°	
	Λ	α	Λ	α	Λ	α	Λ	α
2	67,26	87,3	89,81	83,5	115,1	81,7	136,7	80,6
8	69,36	90,0	95,44	88,8	123,6	87,7	146,8	86,6
16	71,53	92,8	98,06	91,2	127,4	90,4	153,3	90,4
32	73,50	95,4	101,1	94,1	131,7	93,5	158,0	93,2
128	76,18	98,9	105,5	98,1	137,9	97,9	165,0	97,3
512	77,55	100,0	107,8	100,0	141,3	100,0	168,9	99,6
1024	77,06	100,0	107,5	100,0	140,9	100,0	169,5	100,0

Siehe auch Dennhardt.[204]) Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade stimmen bis zu Konzentrationen von etwa 1 n mit den aus Siedepunktsbestimmungen (Johnston[784])) erhaltenen überein. Bei höheren Konzentrationen steigt die Siedekonstante, was auf Hydratation deutet.

Aus den Leitfähigkeitsdaten geht hervor, daß Ammoniumbromid bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich hydrolysiert ist. Bei höherer Temperatur, namentlich beim Siedepunkt der Lösung, erreicht die Hydrolyse deutliche Beträge, denn die siedende Lösung gibt NH_3 ab. Naumann und Rücker[18]) fanden den Hydrolysengrad einer 2 n-Lösung beim Siedepunkt zu 0,03 Proz. Näheres über die Bestimmungsmethode siehe S. 246.

Die Zersetzungsspannung einer $^1/_1$ n-Lösung an Pt-Elektroden ist nach Le Blanc[6]) 1,40 Volt, d. i. ca. 0,2 Volt niedriger als für KBr und NaBr.

Ammoniumbromid ist in Methyl- und Äthylalkohol löslich. 100 Teile Lösungsmittel enthalten im Sättigungszustande:

Temp.	18,5°	19°	
Methylalkohol:	12,4	12,5 g	(Lobry de Bruyn[179])).
Äthylalkohol:	—	3,22 g	

Bereits bei geringem Wassergehalt des Alkohols ist die Löslichkeit größer. Siedender Äthylalkohol löst nach Eder[209]) 10,5 Teile. Die Änderung der Dichte einer alkoholischen Lösung mit der Temperatur verfolgten Tammann und Hirschberg.[226])

2,57 g in 1 g Alk. Alk. von 0° = 1.

t:	10°	20°	30°
d:	1,01023	1,02080	1,03160

Die Ätherlöslichkeit ist gering; 1 g Salz löst sich nach Eder[209]) in 899 g Äther; Temperaturangabe fehlt.

Ammoniumbromid ist auch in Aceton, Ameisensäure, verflüssigtem NH_3 löslich. In allen diesen Lösungsmitteln ist das Salz beträchtlich in seine Ionen gespalten, wie Leitfähigkeits- oder Gefrierpunktsmessungen zeigen.

Molekul. Leitfähigkeit von NH_4Br in nichtwäßrigen Lösungsmitteln.

v	64	128	256	512	1024		
Λ (in Methylalk.)	79,6	85,8	90,9	95,0	98,2	(t = 25°)	[221])
Λ („)	58,7	63,2	66,5	68,5	70,4	(t = 0°)	[229])
Λ (in Äthylalk.)	16,7	18,8	19,7	22,7	22,9	(t = 0°)	[229])
Λ (in 50 proz. Äthylalk.)	19,42	19,89	20,09	20,70	21,50	(t = 0°)	[224])
Λ (in Wasser)	16,71	18,83	19,66	22,66	22,88	(t = 0°)	[224])

Leitfähigkeiten von Ammoniumbromid in wäßrigen Mischungen von Methylalkohol sind von Carrara[225]), sowie von Jones und Lindsay[229]) untersucht worden. In 50 proz. Methylalkohol ist der Dissoziationsgrad größer als in den reinen Lösungsmitteln.

In Acetonlösung fanden Dutoit und Levier[222]):

v	500	1000	2000	5000	10 000	20 000
Λ	49,2	61	77,5	100,3	118,6	135,7
α	0,31	0,39	0,49	0,64	0,75	0,86

v	50 000	100 000	∞
Λ	153	157	157,5
α	0,97	1,00	—

Von v > 1000 an gilt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz. Leitfähigkeiten von Lösungen in flüssigem Ammoniak sind von Cady[223]) und später genauer von Franklin und Kraus[189]) gemessen worden.

t = — 33°

v	21,47	44,04	87,40	173,4	344,0	709,0
Λ	116,0	133,0	152,5	174,9	199,8	224,9

v	1407,0	2792,0	3846,0	5751,0
Λ	251,0	270,3	276,1	284,5

Die Molekularleitfähigkeit übertrifft diejenige in wäßriger Lösung bei weitem; dies scheint jedoch nur der großen Ionenbeweglichkeit zuzuschreiben zu sein, denn die aus Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade sind verhältnismäßig klein:

v	75	700	3500	t = — 38°
α	0,50	0,75	0,90	

Für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit geben Franklin und Kraus[188]) folgende Messungszahlen:

0,01365 g NH_4Br gelöst in 1,4965 g NH_3; v = 15,79

Tabs.	241	283	354	390	401	406
Λ_T	103,8	113,7	72,3	38,2	7,96	2,93

Das anfängliche Steigen der Leitfähigkeit dürfte auf die Vermehrung der Ionenbeweglichkeit zurückzuführen sein, die ja stets mit einer Temperatursteigerung verknüpft ist; andererseits aber nähert sich das Lösungsmittel dem kritischen Zustande, und dies bewirkt eine Abnahme der Ionisation, welche den ersteren Einfluß sehr bald bei weitem überwiegt.

Nach Gefrierpunktsmessungen von Zanninovich-Tessarin[183]) ist Ammoniumbromid in Ameisensäure gelöst dissoziiert, doch nimmt die so berechnete Dissoziation mit steigender Verdünnung ab.

Gefrierpunktserniedrigungen von NH_4Br in Ameisensäure.

Konz. Mol/l	Δ	Molekular-erniedrig.	Scheinbarer Dissoziationsgr.
1,769	0,78	43,12	0,55
2,629	1,39	51,74	0,86
3,893	1,92	48,20	0,73

Konstante der Molekular-erniedrig. = 27,7.

Ammoniakate des Ammoniumbromids (Troost[227]), Roozeboom[228])). Es sind bisher die Verbindungen mit 1, 3 und 6 NH_3 in festem Zustande hergestellt worden. Sie kristallisieren sämtlich wasserfrei; das 3-Ammoniakat bildet rhomboedrische Tafeln.

Die Entstehungs- und Stabilitätsverhältnisse der Verbindungen lassen sich

am besten an dem von Roozeboom für das System NH_4Br, NH_3 gegebenen p-t-Diagramm überblicken.

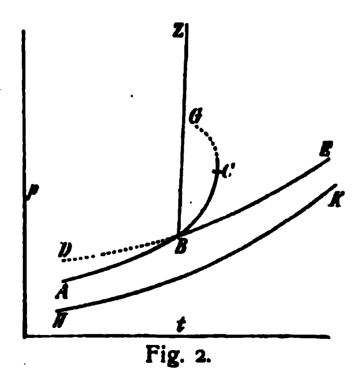


Fig. 2.

Längs der Kurve HK (Fig. 2) befinden sich festes NH_4Br und festes $NH_4Br \cdot 1 NH_3$ in Gleichgewicht. Troost fand folgende Gleichgewichtsdrucke (mm Hg) des Ammoniaks:

t	—27,0	—24,0	—19,0	—10,0	—6,5	—3,0
p	90	110	145	210	245	290
t	0,0	+9,0	14,8	20,0	26,0	31,0
p	350	585	775	1025	1320	1660

Bei höheren NH_3-Drucken, längs AB, befinden sich festes $NH_4Br \cdot 1 NH_3$ und festes $NH_4Br \cdot 3 NH_3$ im Gleichgewicht:

t	—21°	—18°	—15°	—10°	—5°	0°	+3°	+5°	6,5° B.
p	162	185	227	313	427	577	688	770	815

Steigert man die Temperatur über B, so gibt es zwei Möglichkeiten: 1. Kurve BE. Es tritt neben festem $NH_4Br \cdot 1 NH_3$ eine flüssige Phase auf, deren (empirische) Zusammensetzung $NH_4Br \cdot xNH_3$ ebenso wie der NH_3-Druck durch Wahl der Temperatur festgelegt ist:

t	—10°	—5°	0°	5°	6,5° (B)	10°	15°	20°	25°
p	405	512	635	780	815	492	1132	1350	1590
x	2,76	2,72	2,68	2,64	2,63	2,59	2,55	2,50	2,45

Die Kurve BE läßt sich auch unterhalb B nach D zu weiter verfolgen und charakterisiert dann natürlich eine Reihe von instabilen Zuständen, die durch Impfung mit $NH_4Br \cdot 3 NH_3$-Kristallen in die stabilen BA übergehen. Wie man sieht, nimmt x mit zunehmender Temperatur ab und würde schließlich gleich 1 werden; dieser Punkt wäre dann der Schmelzpunkt von $NH_4Br \cdot NH_3$.

2. Kurve BC. Es tritt neben festem Tri-Ammoniakat eine flüssige Phase ($NH_4Br \cdot xNH_3$) auf:

t	6,5° (B)	6,9°	7,3°	7,7°	8,0°	8,4°	8,7° (C)	8,5°	8,1°	7,6°
p	8,15	—	—	—	—	—	1140	—	—	—
x	2,63	2,65	2,70	2,75	2,80	2,90	3,00	3,15	3,25	3,38

Diese Gleichgewichtswerte werden offenbar erreicht, wenn wir die Temperatur über B steigern und eine Mischung des Mono- und Triammoniakats anwenden, deren durchschnittliche Zusammensetzung über $2,63 NH_3$ auf $1 NH_4Br$ liegt; oder wir gelangen von BE auf BC, wenn wir bei einer wenig über 6,5° liegenden Temperatur den NH_3-Druck steigern, d. h alles Monoammoniakat zum Verschwinden bringen, bis schließlich Triammoniakat ausfällt.

Im Punkte C haben flüssige und feste Phase die gleiche Zusammensetzung, er ist der Schmelzpunkt des Triammoniakats und mithin ein Temperaturmaximum der Kurve. Im Gebiete CG besteht die Schmelze aus einer Mischung des 3-Ammoniakats und eines höheren, vermutlich des 6-Ammoniakats, das schließlich an einer Stelle der Kurve CG neben Triammoniakat Bodenkörper werden müßte. Hier liegen jedoch noch keine Untersuchungen vor.

Das 6-Ammoniakat schmilzt nach Troost bei —20°. Folgende Dissoziationsdrucke wurden von ihm bestimmt, doch fehlt jede Angabe über die beiden festen oder flüssigen Phasen:

t	—32,0	—27,8	—25,5	—25,3	—21,8	—12,0	—2,8
p	540	655	690	700	835	1200	1745

Ammoniumtribromid, $NH_4Br \cdot Br_2$, entsteht nach Roozeboom[230]) bei der Elektrolyse konzentrierter wäßriger Lösungen von NH_4Br oder beim Zusatz von Brom. Beim Verdunsten der Lösung über konz. Schwefelsäure scheiden sich große, säulenförmige Kristalle von der obigen Zusammensetzung aus, welche etwa die Farbe des Kaliumbichromats besitzen und dem rhombischen oder monoklinen System angehören. Die Tendenz zur Bromabspaltung ist sehr groß, bereits bei gewöhnlicher Temperatur verlieren die Kristalle in 1 bis 2 Stunden an der Luft das angelagerte Br_2. Die Bildungswärme in Wasser ist erheblich. Da beim Zusatz von mehr als 1 Br_2 zu 1 NH_4Br noch eine weitere Wärmetönung auftritt, ist die Bildung eines höheren (Penta-) Bromids in der Lösung wahrscheinlich.

Ammoniumbromjodobromid, $NH_4Br \cdot JBr$. Jackson und Derby[231]) beobachteten, daß $FeJ_2 \cdot 6NH_3$ große Mengen von Brom zu absorbieren vermag. Das entstehende rotbraune Pulver ist z. T. in Äther löslich, aus dem sich alsdann ein Stoff von der obigen Zusammensetzung isolieren läßt. Er ist im durchgehenden Lichte blutrot gefärbt, im reflektierten grün. Beim längeren Stehen geht diese Verbindung (?) in NH_4Br über.

Ammoniumjodid, NH_4J (M. G. = 144,9). Die Entstehungsweisen dieses Salzes sind denen des Bromids analog. Bei der Bildung aus Jodwasser und Ammoniak bildet sich gleichzeitig in geringen Mengen Hypojodit oder Jodat.[206]) Auch bei der Zersetzung des Jodstickstoffs in Wasser oder Ammoniaklösung unter dem Einfluß des Lichtes, von Wärme usw. entsteht nach Guyard[232]) Ammoniumjodid neben Jodat. Läßt man NH_3 auf Jod bei —10° bis zur Sättigung einwirken, so resultiert nach Raschig[233]) eine Verbindung (?) $(NH_3)_5J_2$, die beim Erwärmen und in Berührung mit Wasser unter Bildung von NH_4J zerfällt.

Zur Darstellung benutzt man die sehr große Alkohollöslichkeit gegenüber der geringen des Kaliumsulfats. Ammoniumsulfat und Kaliumjodid werden in Lösung gemischt, und das entstehende Kaliumsulfat wird durch Alkoholzusatz zum Auskristallisieren gebracht.[234]) Auch die Umsetzung von Ferrojodid mit Ammoniumcarbonat läßt sich anwenden. Ammoniumjodid findet Anwendung in der photographischen Technik wegen seiner Alkoholätherlöslichkeit als Mittel zur AgJ-Bildung im Kollodium.

Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung kristallisiert das Salz in farblosen Würfeln aus, die oft eine starke Abstumpfung einer einzigen Ecke zeigen, wie dies auch bei KCl und NaCl der Fall ist. Setzt man der Lösung dagegen etwas $FeCl_3$ ($CrCl_3$ wirkt in großen Mengen ähnlich) zu, das sich sofort in Jod und FeJ_2 umsetzt, so kristallisiert das Ammoniumjodid in scharfen Okta-

edern aus. Bei fortschreitender Kristallisation fallen auch Oktaeder mit durch den Würfel abgestumpften Ecken und schließlich Kuboktaeder aus. Auf Jodkalium vermag $FeCl_3$ diesen Einfluß nicht auszuüben (Retgers[45]).

Jodammonium vermag nach Goßner[242]) mit Chlorammonium und mit Jodkalium Mischkristalle zu bilden. Während jedoch im letzteren Falle die Mischbarkeit lückenlos ist, erweist sie sich für NH_4Cl als sehr beschränkt. Jodammonium vermag KJ und KCl isomorph zu vertreten, z. B. im Carnallit.[243])

Die Dichte des festen Salzes ist nach Le Blanc und P. Rohland[57]) $d^{20}_{4} = 2{,}515$; weitere Angaben[210, 236]). Die Äquivalentrefraktion beträgt für die D-Linie bei 20° 40,50 (n), bezw. 22,43 (n^2).[57]) Die Bildungswärme des festen Salzes bei der Entstehung aus den Elementen beträgt 50 Cal[236, 250]), für die Bildung aus gasförmigem NH_3 und HJ 43,5 Cal.[213])

Jodammonium läßt sich durch Erhitzen sublimieren; das Sublimat ist jedoch nur bei Ausschluß von Luft frei von Zersetzungsprodukten und ist andernfalls gelb gefärbt, vermutlich infolge Abscheidung von Jod und Polyjodidbildung. Der Dampf des Salzes ist weitgehend in NH_3 und HJ gespalten, wie Dampfdichtebestimmungen von Troost und Deville[62]) beweisen:

			Für NH_3 + HJ	
Temp.	440°	860°		Luft = 1.
Dampfd.	2,59	2,78	2,50	

Wäßrige Lösung. An der Luft ist das Salz zerfließlich, wie es seiner großen Wasserlöslichkeit entspricht. In 1000 g Wasser lösen sich bei:

ca. — 27,5°	1250 g (kryohydr.)[217])
+ 15	1670 g.[237])

Die molekulare Lösungswärme bei der Auflösung in 200 Mol Lösungswasser beträgt — 3,55 Cal. Die spez. Wärme der 3,9prozentigen Lösung (200 H_2O auf 1 Mol Salz) ist 0,963 bei 18°.[782])

Löst man 1 Mol (m Gramm) des Salzes in 2000 — m Gramm Wasser von 20°, so findet eine Volumvermehrung der Flüssigkeit um 52,9 ccm statt. Ostwald[83]), Schiff und Monsacchi[84]) geben folgende Zusammenstellung (hier nur im Auszug wiedergegeben) nach Dichtebestimmungen von Perkin und Nicol:

Proz. NH_4J	$d^{15°}_{4°}$	Volum von 100 g Lösung	Volum der Komponenten
60,44	1,5948	62,7054	63,6079
54,64	1,5109	66,1844	67,1082
30,50	1,2341	81,0331	81,6768
13,42	1,0899	91,7515	91,9848
3,355	1,0202	98,0200	98,0542

In der älteren Literatur findet sich dagegen mehrfach die Angabe, daß beim Lösen eine Volumvermehrung eintritt (s. z. B. Spring[239])).

Das Molekularvolumen des gelösten Jodids berechnet Traube[4]) aus Dichtemessungen von Kohlrausch[595]) ($^{18}/_4$) für die Prozentgehalte p:

p	10	20	50	100
v_m	54,6	55,2	56,2	59,3

Die Kompressibilität und Oberflächenspannung der Lösungen haben Röntgen und Schneider[125]) untersucht. Die magnetische Molekulardrehung beträgt nach W. H. Perkin[58, 220]) 20,0; sie ist wenig von der Temperatur und Konzentration abhängig. Die molekulare Refraktion (n)

beträgt 39,66 für die A-Linie, die molekulare Dispersion 4,88 für die F- und A-Linie[59]), nach Le Blanc und Rohland[57]) für die D-Linie in 12,5prozentiger Lösung 40,01 (n) bezw. 23,39 (n^2). Die Dampfdruckerniedrigung der wäßrigen Lösungen bei 100° bestimmte Tammann[136]):

Mol/1000 g H_2O	0,5	1	2	3	4	5	6	8	10
mm Hg Erniedr.	12,5	25,1	49,8	78,5	104,5	132,3	156,0	200,0	243,5

Die molekulare Depression des Dichtemaximums beim Auflösen von NH_4J in Wasser beträgt 11,1 (de Coppet[282])).

Die Molekularleitfähigkeiten bei 25° sind nach Zelinsky und Krapiwin[221]):

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	125,4	129,6	133,4	135,9	138,7	141,3	143,7

Siehe auch Arrhenius.[248]) Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade stimmen bis zu Konzentrationen von etwa 1 n mit den aus Siedepunktsbestimmungen (Johnston[784])) erhaltenen überein. Bei höheren Konzentrationen steigt die Siedekonstante, was auf Hydratation deutet.

Die Zersetzungsspannung einer $^1/_1$ n-Lösung an Pt-Elektroden beträgt nach Le Blanc[6]) 0,88 Volt und ist um 0,25 Volt kleiner als die des Na- und K-Salzes.

Chemisches Verhalten in wäßriger Lösung. Bei Gegenwart von Luftsauerstoff färbt sich die Lösung allmählich gelb, infolge von Oxydation der J'-Ionen durch O_2. Diese Reaktion wird durch Licht beschleunigt.[240]) Ein förderndes Moment für die Zersetzung ist die Bildung komplexer Jodionen (s. u.); das durch Oxydation freiwerdende Jod lagert sich an J'-Ion, wird also beseitigt und bewirkt dadurch das weitere Fortschreiten der Reaktion $2J' \longrightarrow J_2$. Da gleichzeitig die Reaktion $O_2 \longrightarrow 2O''$ vor sich geht, so wird die Zersetzung durch Zusatz von H·-Ionen begünstigt, indem dann die Konzentration der O''-Ionen herabgesetzt ist.

Ammoniumjodid ist in Methyl- und Äthylalkohol, in Aceton und deren Wassergemischen, in flüssigem SO_2 und NH_3 leicht löslich. Die Auflösung in Äthylalkohol ist mit einer erheblichen Volumkontraktion verbunden.[84]) Eine 21 proz. Lösung von NH_4Br in Alkohol von 0,7947 hat das spez. Gewicht $d^{15°}_{4°} = 0{,}9413$[84]) (nach Perkin[58])). Die molekulare magnetische Rotation in alkoholischer Lösung beträgt 18,9.[58]) Die Leitfähigkeit in Äthylalkohol bestimmte Carrara[249]):

v	12,5	25	50	100	200	400	800	1600	∞
Λ	71,73	77,43	82,75	88,06	91,56	96,20	98,08	101,43	105,25

Die Siedepunktserhöhungen, welche NH_4J in Äthylalkohol bewirkt, deuten ebenfalls auf mit sinkender Konzentration wachsende Dissoziation:

m Mol/l	0,017	0,056	0,134	0,178	0,231	0,277
Δ	0,030	0,090	0,200	0,265	0,350	0,435
Δ/m	1,76	1,60	1,49	1,49	1,52	1,57

(Jones u. Getman[253])).

Zelinsky und Krapiwin[221]) bestimmten Leitfähigkeiten in Methylalkohol und wäßrigem Methylalkohol:

t = 25°		16	32	64	128	256	512	1024
	v							
Reiner Methylalk.	Λ	72,24	78,74	85,0	91,14	96,20	100,6	104,7
50 proz. „	Λ	62,63	65,04	67,48	69,28	70,34	71,12	71,57

Nach diesen Messungen nähert sich das Ammoniumjodid im 50proz.

Methylalkohol bereits bei geringerer Verdünnung dem Zustande vollständiger Dissoziation als in den reinen Lösungsmitteln.

Nach Dutoit und Levier[222]) sind die Molekularleitfähigkeiten in Aceton bei 18°:

v	500	1000	2000	5000	10000	20000	50000	100000	∞
Λ	95,4	110,5	126,5	142	150	155,1	157	157,5	157,5
α	0,61	0,70	0,80	0,90	0,95	0,98	1,00	1,00	—

Nach Carrara im gleichen Lösungsmittel bei 25°:

v	128	256	512	1024	2048	∞
Λ	67,3	85,5	104,1	120,8	136,0	152,5

Bei hohen Verdünnungen folgt das gelöste Salz dem Verdünnungsgesetz. Es ist k = 0,00165. Bei der Elektrolyse der Lösung in Aceton wird nach Levi und Voghera[251]) an der Kathode NH_3 und H_2 abgeschieden, was nach Ansicht der Verff. vielleicht auf die Anwesenheit von Spuren von Wasser zurückzuführen ist; doch liegt offenbar kein zwingender Grund vor, dem Wasser eine wesentliche Rolle bei dem Zersetzungsvorgang zuzuschreiben.

In Pyridin beobachteten von Lasczynski und von Gorski[252]) folgende Molekularleitfähigkeiten bei 18°:

v	16,25	32,50	65,0	130	260	520	1040	2080	∞
Λ	11,07	12,49	14,75	18,10	22,34	27,14	31,44	25,27	40,22

Auch in flüssigem SO_2 ist elektrolytische Spaltung vorhanden: Molekularleitfähigkeit bei 0° in rezipr. Siemens nach Walden und Centnerszwer[241]):

v	16	32	64
Λ	35,8	38,7	44,3

Andrerseits muß aber auch eine erhebliche Selbstkomplexbildung stattfinden, da der van't Hoffsche Faktor i trotz der elektrolytischen Dissoziation im allgemeinen nicht den Wert 1 erreicht, wie Gefrierpunktsmessungen derselben Autoren zeigen:

v	52,60	10,05	3,48	2,13	1,32	1,05	0,929
Δ	0,020	0,070	0,178	0,260	0,369	0,403	0,453
i	1,02	0,684	0,605	0,539	0,474	0,412	0,409

(Molekulare Sm.-E. für SO_2 = 15,0°.)

Die Leitfähigkeit in flüssigem NH_3 erreicht bei zunehmender Temperatur nach Franklin und Kraus[188]) ein Maximum.

0,0083 g NH_4J in 1,967 g NH_3; v = 50,76.

Tabs.	235	268	299	308	335	364
Λ	162,9	204,2	223,1	227,3	207,7	158,9

Ammoniumtrijodid, $NH_4J \cdot J_2$, wird nach Johnson[244]) erhalten, indem man in einer konz. wäßrigen Lösung des Jodids Jod bis zur Sättigung auflöst, oder gleichzeitig mit Jod und Jodid sättigt und über Schwefelsäure verdunsten läßt. Es scheiden sich tafelförmige, rhombische Kristalle (a:b:c = 0,6950:1:1,1415) aus, die mit den Alkalitrijodiden isomorph sind.[245]) Spez. Gew. 3,749. Nach Abegg und Hamburger[246]) erhält man den Stoff in sehr schönen Kristallen, wenn man eine in der Wärme gesättigte Jodlösung mit der berechneten Menge Jodid versetzt und langsam abkühlen läßt. Der Übergang $NH_4J_3 \longrightarrow NH_4J + J_2$ muß bei gegebener Temperatur durch einen bestimmten Joddruck charakterisiert sein. Schüttelt man daher Benzol mit Trijodid, so geht eine gewisse Menge Jod in Lösung, bis der Gleichgewichtsdruck, d. h. eine bestimmte Jodkonzentration in der Benzolphase er-

reicht ist. Diese ergab sich nach **Abegg** und **Hamburger** bei 25° zu 0,05 Mol/l, während jodgesättigte Benzollösung 1,094 n ist. Somit ist die relative Jodtension des Trijodids 0,05/1,094 = 0,053. Ein höheres Polyjodid, dessen relativer Joddruck > 0,053 und < 1 ist, existiert bei 25° in fester Form nicht.

Ammoniumcyanid, NH_4CN, (M. G. = 44,05), entsteht beim Überleiten von NH_3 allein oder mit Kohlenwasserstoffen[254, 256]) über glühende Kohlen oder beim Erhitzen von NH_3 mit CO:

$$2NH_3 + C = NH_4CN + H_2 \text{ und } CO + 2NH_3 = NH_4CN + H_2O$$

oder beim Überleiten von NH_3, H_2 und N_2 über Kohle bei 1100° [258])*) (Technische Methoden). Es entsteht daher auch in geringen Mengen bei der Steinkohlendestillation.[260]) Auch durch Einwirkung von NH_3 auf Calciumcarbid entsteht nach **Salvadori**[261]) bei 650° Ammoniumcyanid in geringer Menge. In allen diesen Fällen wird man primär Bildung von Blausäure annehmen müssen, die sich dann beim Abkühlen mit überschüssigem NH_3 zu NH_4CN verdichtet. Nach **Figuier**[257]) entsteht es aus 1 Vol CH_4 und 2 Vol N_2 unter dem Einfluß der dunklen elektrischen Entladung. Nach **Bineau**[259]) wird es durch Destillation von Ammoniumchlorid mit wasserfreien Cyaniden dargestellt. Die Darstellung durch Eindampfen wäßriger Lösungen dürfte in Anbetracht der starken Hydrolyse und der Flüchtigkeit der Hydrolysenprodukte nicht möglich sein. Doch kann man die aus der Lösung entweichenden HCN- und NH_3-Dämpfe zum Salz kondensieren.

Das Salz kristallisiert in farblosen Würfeln. Es ist sehr giftig. Es besitzt bereits bei ziemlich tiefen Temperaturen eine erhebliche Dampfspannung und geht unter praktisch vollkommner Dissoziation in den Gaszustand über. **Isambert**[262]) hat die Tensionen des Salzes für sich und bei NH_3-Überschuß im Gasraum bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Ist $\frac{[NH_3]\cdot[HCN]}{[NH_4CN]} = k$ für eine bestimmte Temperatur die Dissoziationskonstante, so muß, da im Verdampfungsgleichgewicht $[NH_4CN] = \text{const}$ ist, auch $[NH_3]\cdot$ $\cdot[HCN]$ konstant sein, bezw. das Produkt ihrer Partialdrucke p_1 und p_2. Ist das Verdampfungsgleichgewicht ohne Zusatz eines der Reaktionsprodukte entstanden, so ist $p_1 = p_2 = \frac{1}{2} P$, wo P die Gesamttension in diesem Fall ist, vorausgesetzt, daß $[NH_4CN]$ klein gegenüber der Menge der Dissoziationsprodukte, d. h. daß die Dissoziation praktisch vollkommen ist. Es muß also $p_1 \cdot p_2 = \frac{1}{4} P^2$ sein, wenn man z. B. einmal unter NH_3-Zusatz, das andere Mal im Vakuum verdampfen läßt. Die folgende von **Ostwald**[263]) nach Messungen von **Isambert** berechnete Tabelle bestätigt dies. Die Drucke sind in cm Hg angegeben.

Temp.	P	$p_{1(NH_3)}$	$p_{2(HCN)}$	$\frac{1}{4} P^2$	$p_1 \cdot p_2$
7,3°	17,5	33,6	2,19	77	74
7,4	17,7	34,6	1,88	78	65
9,2	19,6	34,6	2,64	96	91
9,3	20,0	35,4	2,50	100	89
9,4	20,2	34,8	2,52	102	88
10,2	21,4	34,7	3,12	114	108
11,0	22,7	35,8	3,52	129	127
11,2	23,4	35,7	3,75	137	134

*) Letztere Darstellungsmethode ist offenbar mit der ersten identisch, da NH_3 in der Wärme zum Teil in N_2 und H_2 dissoziiert.

Temp.	P	$p_{1(NH_3)}$	$p_{2(HCN)}$	$^1/_4 P^2$	$p_1 \cdot p_2$
11,4°	23,5	35,4	4,02	138	142
12,0	24,6	35,4	4,43	151	157
14,3	26,6	36,1	5,22	177	188
15,5	29,7	36,0	6,55	221	236
15,7	30,1	36,0	6,55	227	236
17,0	32,2	36,4	7,69	259	280
17,3	32,6	36,4	7,85	266	286

Etwas verwickelter liegen die Verhältnisse bei Gegenwart eines Überschusses von Cyanwasserstoffsäure. Diese ist bei den obigen Versuchstemperaturen noch flüssig und besitzt eine nicht unerhebliche Löslichkeit für NH_4CN. In der Bedingung $[NH_3] \cdot [HCN] = const$ ist dann [HCN] als Dampfdruck der an Cyanid gesättigten flüssigen Blausäure festgelegt, so daß auch $[NH_3]$ und somit auch $[NH_3] + [HCN]$, der Gesamtdruck bei gegebener Temperatur eindeutig bestimmt sind (3 Phasen, 2 unabhängige Bestandteile). Isambert fand, daß in diesem Falle die beobachteten Gesamtdrucke bei allen Versuchstemperaturen sehr nahe gleich denen der reinen HCN sind, daß also $[NH_3]$ etwa ebenso groß ist, wie die durch NH_4CN-Sättigung in der Blausäure hervorgerufene Dampfdruckerniedrigung.

Temp.	7,4	10,2	11,4	15,7	
Druck der reinen HCN	365,7	426,6	443,2	525,5	mm Hg
Druck HCN + NH_4CN	365,7	428,2	443,2	526,1	mm Hg.

Die gute Übereinstimmung des Produkts $p_1 \cdot p_2$ mit $^1/_4 P^2$ bei den Versuchen mit NH_3-Zusatz beweist, daß die Annahme einer fast vollständigen Dissoziation in der Gasphase berechtigt war. Für etwas höhere Temperaturen war dies bereits durch Dampfdichtemessungen von Bineau[259]) und Deville und Troost[62]) bekannt. Letztere fanden die Dampfdichte bei 100° zu 0,79, während sich für völlige Dissoziation 0,76 berechnet (Luft = 1).

In Wasser und Alkohol ist das Salz leicht löslich. Die wäßrige Lösung ist stark hydrolytisch gespalten, was sich durch alkalische Reaktion und Geruch der Lösung nach NH_3 und HCN zu erkennen gibt. Aus der Dissoziationskonstanten von NH_4OH ($1,8 \cdot 10^{-5}$) und von HCN ($1,3 \cdot 10^{-9}$) berechnet sich der Hydrolysengrad bei 25° zu 40 Proz. Auch die geringe Neutralisationswärme von gelöster HCN und NH_3 spricht für weitgehende Spaltung. Sie beträgt nach Berthelot[264]) 1,3 Cal.

Bildungswärme: C(Diamant) + $2H_2 + N_2 = NH_4CN$ (fest) + 3,2 Cal

CN + $2H_2$ + N + NH_4CN (fest) + 40,5 Cal (Berthelot).

Die Lösungswärme eines Mols in 820 Mol Lösungswasser ist —4,4 Cal.

Ammoniumsulfocyanid, NH_4CNS, Rhodanammonium (M. G. = = 76,11), bildet sich beim Erhitzen von CS_2 mit alkoholischem NH_3 nach der Gleichung

$$CS_2 + 4NH_3 = NH_4CNS + (NH_4)_2S$$ [265])

und durch Umsetzung von Blausäure und Ammoniumpolysulfiden:

$$HCN + (NH_4)_2S_2 = NH_4CNS + NH_4HS$$

(Liebig[266])). Zur Darstellung mischt man 30 Teile konzentrierte wäßrige Ammoniaklösung, 30 Teile Alkohol und 7 bis 8 Teile CS_2, destilliert nach einigen Tagen bis auf ein Drittel ab und filtriert heiß (Claus[267]), Millon[268]), Gries[269])). Schulze[270]) empfiehlt die Mengenverhältnisse: 600 g 95prozentiger Alkohol, 800 g Ammoniak vom spez. Gew. 0,912 und ca. 400 g CS_2. Die tech-

nische Ausgestaltung des Verfahrens siehe bei Tscherniak und Günsburg.[271]) Weitere Vorschläge zur Darstellung siehe [272]). Rhodanammonium kommt auch im Gaswasser vor[273, 275]), und es sind verschiedene Methoden zu seiner Gewinnung aus ihm ausgearbeitet worden.[274, 276])

Rhodanammonium findet Verwendung u. a. in der Maßanalyse[278]), in der Sprengstofftechnik[277]); als Fixiermittel in der Photographie hat es sich nicht bewährt.[279])

Das Salz kristallisiert in Tafeln oder Blättern. Goßner erhielt aus methylalkoholischer Lösung monokline Tafeln mit dem Achsenverhältnis 2,035 : 1 : 2,367 und $ac = 117^0 2'$, die negative Doppelbrechung zeigen. Sein Schmelzpunkt ist nach Reynolds[280]) 159⁰, nach Goßner[297]) 169⁰, nach Findlay 149⁰.[305]) Das spezifische Gewicht des festen Salzes ist nach Clark $d_4^{18} = 1,31$[281]) (s. auch Schröder[298])). Die Bildungswärme des festen Rhodanids aus den Elementen beträgt nach Matignon[290]) 28,4 Cal, nach Messungen von Joannis[291]) 21,8 Cal. Die Verbrennungswärme (zu CO_2, H_2SO_4, N und H_2O) des Rhodanids beträgt nach Matignon[301]) bei konstantem Volumen 344 Cal, bei konstantem Druck 345 Cal.

Umwandlung in Thioharnstoff. Ammoniumsulfocyanid ist isomer mit Thioharnstoff und läßt sich durch Erhitzen partiell in diesen überführen. Bei 170⁰ stellt sich in der homogenen Schmelze ein Gleichgewichtszustand ein, wenn ca. 25 Proz. Thioharnstoff neben 75 Proz. Rhodanid vorhanden sind. Volhard[288]) beobachtete zuerst, daß die Umwandlung Thioharnstoff $\longrightarrow$ Ammoniumrhodanid umkehrbar ist. Der Gleichgewichtszustand ist, wie Reynolds und Werner[302]) fanden, ziemlich gut zu reproduzieren, gleichgültig, ob man von reinem Rhodanid oder Thioharnstoff ausgeht, und wird in beiden Fällen in etwa 45 Minuten erreicht. Waddel[303]) fand bei 152—153⁰ 21,2 Proz., bei 160—161⁰ 20,9 Proz. Thioharnstoff im Gleichgewicht, doch sind seine Zahlen vermutlich nicht sehr genau. Es läßt sich also noch nicht sagen, in welchem Sinne sich das Gleichgewicht in der Schmelze mit der Temperatur verschiebt. Die Umwandlungswärme $NH_4CNS \longrightarrow CS(NH_2)_2$ berechnet sich aus den Bildungswärmen zu 9,8 Cal. Danach soll mit steigender Temperatur weniger Thioharnstoff gebildet werden. Doch bezieht sich die genannte Wärmetönung auf die reinen Verbindungen, während sie im Gleichgewicht gegenseitig gelöst vorliegen, und man kann infolgedessen aus der Umwandlungswärme allein nichts aussagen. Sehr wahrscheinlich ändert sich das Gleichgewicht mit der Temperatur nur ganz unerheblich, und die Umwandlungswärme der beiden ineinander gelösten Isomeren ist demzufolge nahe gleich Null. Findlay[305]) hat das Schmelzdiagramm der Gemische von Rhodanid und Thioharnstoff bestimmt, und es ergab sich eine Kurve von der einfachsten Form, zwei von den Schmelzpunkten der reinen Stoffe zum eutektischen Punkt abfallende Äste.

% Thioharnst.	Erst.-Punkt	% Thioharnst.	Erst.-Punkt
9,1	135,5⁰	30,4	106,2
12,8	131,0	32,94	105,9
16,6	127,4	35,7	110,5
17,4	124,0	40,2	117,5
22,3	118,2	51,9	131,3
25,9	113,4		

Der eutektische Punkt liegt nahe bei 30 Proz. Thioharnstoff und 104,5°. Diese Erstarrungspunkte beziehen sich natürlich auf nicht im Gleichgewicht befindliche Schmelzen und sind nur — dies gilt namentlich für die höheren Temperaturen — bei rascher Versuchsausführung reproduzierbar. Nur im sogenannten „natürlichen Schmelzpunkt", dem Schnittpunkt der Erstarrungskurve mit der Temperaturkurve des Gleichgewichts, ist ein Bodenkörper neben einer im Gleichgewicht befindlichen Schmelze stabil. Dieser Punkt liegt bei 114—115° und als feste Phase tritt Rhodanid auf. Läßt man eine (nicht im Gleichgewicht befindliche) Schmelze beider Isomeren erstarren, so sinkt der Erstarrungspunkt zunächst bis zum eutektischen Punkt. Läßt man jetzt jedoch dem System genügend Zeit, so strebt die Schmelze allmählich dem Gleichgewichtszustande zu und die Temperatur steigt wieder, eventuell bis zum natürlichen Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt des reinen Ammoniumrhodanids ist nach Findlay 149°. Eine sehr exakte Bestimmung dieses Punktes ist offenbar nicht möglich, indem die Umwandlung in die isomere Form leicht zu einer Schmelzpunktserniedrigung führt, und nur durch überaus rasches Arbeiten ist dieser Punkt mit einiger Annäherung zu erhalten. Merkwürdigerweise finden sich in der Literatur (s. o.) auch einige höhere Schmelzpunkte angegeben. Doch dürfte dem Werte 149°, der sich dem übrigen Erstarrungsdiagramm gut einfügt, dennoch der Vorzug zu geben sein. Über den Schmelzpunkt des reinen Thiocarbamids gilt das gleiche. Er liegt jedenfalls oberhalb 177°.

Die einfache Gestalt der Erstarrungskurve macht die Annahme von Doppelverbindungen der beiden Isomeren, wie z. B. $(NH_4CNS)_3 \cdot CS(NH_2)_2$ (Reynolds und Werner), hinfällig. Auch die Abkühlungskurven, welche Findlay bestimmte, und analytische Untersuchungen der festen, aus der Schmelze abgeschiedenen Phase sprechen gegen eine solche Annahme.

Waddell[302]) konnte durch Geschwindigkeitsmessungen bei 152 und 160° zeigen, daß sowohl die Reaktion $NH_4CNS \longrightarrow CS(NH_2)_2$ wie die inverse monomolekular verläuft. Der Reaktionsablauf erfolgt bei 160° etwa doppelt so rasch wie bei 152°.

Die Umwandlung des Rhodanids in Thioharnstoff vollzieht sich auch in wäßriger Lösung, unterhalb 110° nur in geringem Maße, bei Zusatz von etwas Schwefelsäure jedoch weit stärker (Waddell).

Die Löslichkeit in Wasser ist sehr groß. Nach Rüdorff[112]) lösen 100 g Wasser bei

0°	20°
122	162 g Salz.

Die Auflösung in einer nicht genannten Menge Lösungswasser ist mit einer Wärmeabsorption von 5,7 Cal pro Mol bei 12° begleitet.[291]) Nach Clowes[292]) fällt die Temperatur bei der Mischung von 90 g Salz mit 90 g Wasser von 17° auf —12°. Gefrierpunktsmessungen[294]) liegen nur in geringem Umfang vor:

g Salz in 100 g Wasser	20	32
Gefrierpunkt	—8,2°	—12,8°

Die Neutralisationswärme von HCNS und NH_3 in verdünnter Lösung beträgt nach Joannis 12,6 Cal.

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers bei 100° in Lösungen (g Gramm Salz in 100 g H_2O) des Rhodanids hat Tammann[136]) bestimmt:

g	7,17	11,90	26,32	35,01	45,38	57,62
mm Hg	20,6	35,6	79,0	108,4	139,2	170,8
g	79,60	93,71	109,91	119,60	147,33	158,41
mm Hg	226,6	254,2	286,6	303,2	344,5	360,1

Gorke[284]) fand folgende Werte für die Dichte, Leitfähigkeit und innere Reibung von Rhodanidlösungen:

$t = 25^0$.

Mol H_2O auf 1 Mol Salz	d_4^{25}	Spez. Leitf. $\varkappa \cdot 10^4$	Innere Reibung bez. auf H_2O von 25°
3,0	1,1334	3697	0,9225
3,5	1,1234	3897	0,8235
4,0	1,1171	3995	0,7550
4,92	1,0993	4056	0,6608
6,1	1,0883	3986	0,6001
6,98	1,0814	3872	0,5680
10,23	1,0630	3373	0,5170

Andere Bestimmungen finden sich bei Trey.[295])

Konzentrierte Lösungen des Salzes färben sich im Lichte nach Liesegang[296]) rot. Liesegang vermutet, daß dies auf der Bildung des Persulfocyanats $HC_3N_3S_3$ beruhe. Bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung unter Anwendung von Platinelektroden scheidet sich nach Lidow[298]) an der positiven Elektrode Pseudoschwefelcyan, $C_3N_2HS_3$, in gelben Flecken ab, außerdem bildet sich wahrscheinlich Perthiocyansäure. Bei Anwendung von Kohleelektroden scheidet sich in verdünnter Lösung auch Schwefel ab, an Bleielektroden wird Ammoniak entwickelt und Bleirhodanid gebildet.

Ammoniumrhodanid ist in einer Reihe nichtwäßriger Lösungsmittel, z. B. in Alkohol, Pyridin usw., leicht löslich. Der Zustand der Lösungen in schwefliger Säure und in Aceton ist näher untersucht worden.

Nach Walden und Centnerszwer[241]) ist die molekulare Leitfähigkeit von NH_4CNS in flüssigem SO_2 bei 0°:

v	8	16	32	64	(Leitfähigkeit in
Λ	9,2	8,5	8,8	10,0	rezipr. Siem.)

Mit zunehmender Temperatur steigt die Leitfähigkeit zuerst, um dann wieder zu sinken. Jedenfalls aber ist das Salz zum Teil elektrolytisch gespalten.

Berechnet man aus den Siedepunktserhöhungen den van't Hoffschen Faktor i, so wird man zur Annahme einer nichtelektrolytischen Assoziation des gelösten Salzes gedrängt:

v	1,26	0,523	0,303	0,214	0,172
Δ	0,275	0,495	1,055	2,410	4,610
i	0,336	0,251	0,311	0,502	0,771

Ähnlich kompliziert liegen die Verhältnisse in Acetonlösung. Die Molekularleitfähigkeiten betragen nach Lasczynski[299]) bei 18°:

v	1,45	2,90	5,8	11,6	23,2
Λ	14,6	16,3	18,5	21,6	25,6

Messungen von Dutoit und Levier[222]) erstrecken sich auf höhere Verdünnungen:

v	250	500	1000	2000	5000	10 000
Λ	66	83	102	122	144	157
α	0,39	0,49	0,60	0,71	0,84	0,92

v	20 000	50 000	100 000	∞	
Λ	166	170	170	170	t = 18°
α	0,98	1,00	1,00	—	

Auch hier muß die elektrolytische Dissoziation von einer Assoziation begleitet sein, wie Gefrierpunktsmessungen von Jones[300]) in Acetonlösung zeigen:

g Salz in 1000 g Aceton	Mol/l	Δ	daraus Molekulargew. (statt 76,2)
20,0244	0,263	0,392°	88,1
20,7028	0,271	0,400	89,3
30,7048	0,403	0,535	98,6
47,1109	0,618	0,800	101,6
49,0097	0,643	0,840	100,6

Die Molekularleitfähigkeit in Propionitril bei 20° ist nach Dutoit und Aston[306]):

v	126,7	253,4	506,8
Λ	41,03	55,99	66,72

In Methyläthylketon:

v	31,8	63,5	94,8
Λ	13,8	17,4	19,7

In Methylpropylketon:

v	190	380	760
Λ	9,21	11,9	13,6

In Pyridin bei 18° nach von Lasczynski und von Gorski[252]):

v	16,25	32,50	65,0	130	260	520	1040	2080	∞
Λ	11,07	12,49	14,75	18,10	22,34	27,14	31,44	25,27	4022

Über die Nitrifikation des Ammoniumrhodanids ist folgendes bekannt: Nach Munro[307]) wird es bei Gegenwart von Magnesiumsulfat, Natriumphosphat, etwas neutralem Kaliumoxalat und Magnesiumcarbonat durch sehr kleine Mengen von Ackerede nicht nitrifiziert; erst durch größere Mengen von Ackererde wird Zersetzung bewirkt. — Ammoniumrhodanat vermag das Wachstum von Penicillium glaucum zu unterhalten, doch wirkt dabei nur der NH_4-Stickstoff als Stickstoffquelle, da K-Rhodanid unwirsam ist. Ähnlich ist der Einfluß auf andere Mikroorganismen (Kastle und Elvove[308])).

Ammoniumsulfide. Neutrales Sulfid, $(NH_4)_2S$, ist nur bei tiefen Temperaturen beständig, da es leicht in NH_3 und Hydrosulfid dissoziiert. Bineau[309]) erhielt bei —18° durch Vereinigung von 2 Vol NH_3 und 1 Vol H_2S farblose Kristalle von stark alkalischer Reaktion. In wäßriger Lösung dürften kaum merkliche Mengen des neutralen Salzes enthalten sein; vielmehr ist eine weitgehende Spaltung anzunehmen, da ja selbst das Sulfhydrat hydrolysiert ist. Die Neutralisationswärme $2NH_3$ aq + H_2S aq beträgt nach Berthelot[310]) 6,2 Cal, nach Thomsen[313]) 6,3 Cal. Die Reaktionswärme NH_3 aq + H_2S aq ist nach Thomsen 6,2. Es tritt also in verdünnter wäßriger Lösung mit einem zweiten Molekül NH_3 keine wesentliche Reaktion mehr ein.

Eine Angabe von Deville[321]), daß $(NH_4)_2S$ noch bei 99° unzersetzt bestehen kann, dürfte auf einem Irrtum beruhen.

Ammoniakate des Ammoniumsulfids. Bei der Vereinigung von H_2S mit einem großen Überschuß von NH_3-Gas erhielt Bloxam[311]) eine ölige Flüssigkeit von der empirischen Zusammensetzung $(NH_4)_2S \cdot 2NH_3$. Daß ein chemisches Individuum vorliegt, ist durch nichts bewiesen, vielmehr dürfte es sich um starke gegenseitige Löslichkeit handeln, wodurch der Siedepunkt von NH_3 über die Zimmertemperatur erhöht, der Schmelzpunkt des Sulfids unter diese erniedrigt wird, analog der Diversschen Flüssigkeit (s. S. 325). Die Dämpfe dieser Flüssigkeit werden als sehr giftig beschrieben. Nach Maumené[312]) soll bei 0° auch eine kristallisierte Verbindung $(NH_4)_2S \cdot 4NH_3$ existieren.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat, NH_4HS. Beim Abkühlen eines Gasgemisches von NH_3 und H_2S auf 0° bilden sich nach Troost[314]) rhombische Blättchen dieser Verbindung. Die Verbindung geht mit praktisch vollkommner Dissoziation in den Gaszustand über. Dies zeigen u. a. die bei verschiedenen Temperaturen von Isambert[315]) bestimmten Dissoziationsdrucke des festen Salzes. Bezüglich der theoretischen Überlegungen sei auf das beim Ammoniumcyanid Gesagte verwiesen (S. 274). P ist der totale Verdampfungsdruck der reinen Substanz im Vakuum oder in einem indifferenten Gase, p_1 und p_2 die Partialdrucke von NH_3 und H_2S im Gleichgewicht mit festem Hydrosulfid, wenn NH_3 oder H_2S im Überschuß zugegen sind. Die folgende Tabelle zeigt die Gleichheit von $^1/_4 P^2$ und $p_1 p_2$ in zwei Versuchsreihen mit verschiedenen H_2S-Überschüssen[216]):

t	P	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$^1/_4P^2$	$p_1 \cdot p_2$	$p_1' \cdot p_2'$
4,1°	12,6	2,02	16,5	0,68	40,0	39,7	33,8	27,3
7,0	15,5	3,36	16,9	1,36	40,0	60,0	56,8	54,5
10,1	18,4	4,68	17,3	1,80	39,9	84,4	81,0	72,0
12,0	21,2	5,93	18,6	2,50	40,3	112	110	101
15,0	25,9	8,22	20,1	3,91	41,5	168	165	162
17,3	30,0	10,3	21,4	5,35	41,9	225	220	224
19,3	34,9	12,6	23,6	6,42	42,2	304	291	271
22,0	41,0	15,9	25,5	9,05	43,3	420	406	392
23,1	45,0	17,9	27,2	11,4	44,7	506	487	510
25,1	50,1	20,8	29,4	13,8	45,8	627	607	632

Ähnliche Resultate ergeben sich bei NH_3-Überschuß:

t	P	p_1	p_2	p_1'	p_2'	$^1/_4P^2$	$p_1 \cdot p_2$	$p_1' \cdot p_2'$
4,1°	12,6	35,7	1,44	39,9	0,89	39,7	51,4	35,6
7,0	15,5	35,6	1,92	39,8	1,35	60,0	68,2	53,7
10,1	18,4	35,3	2,73	39,4	2,16	84,4	96,3	85,0
12,2	21,2	36,3	3,47	40,5	2,87	112	126	116
15,0	25,9	38,1	5,59	41,3	4,46	168	213	184
17,3	30,1	37,7	6,43	41,6	5,59	225	243	232
19,3	34,9	38,2	8,00	42,3	7,41	304	306	314
22,0	41,0	40,7	10,8	44,3	10,1	420	439	447
23,1	45,0	40,5	12,4	43,9	11,8	506	503	518
25,1	50,1	41,7	14,6	45,3	14,3	627	608	648

Die Drucke sind in cm Hg gemessen. Die Konstanz der Produkte der letzten Spalte bei bestimmter Temperatur hat, wie beim Cyanid besprochen, praktisch vollkommene Dissoziation im Dampfraum zur Voraussetzung. Da

die Werte von $^1/_4 P^2$ meist mit denen von $p_1 \cdot p_2$ bei vier verschiedenen Konzentrationsverhältnissen im Rahmen der Messungsgenauigkeit übereinstimmen, dürfte die erwähnte Voraussetzung erfüllt sein.

Für 20° ist der Dissoziationsdruck des festen Hydrosulfids neuerdings sehr genau von Magnusson[798]) ermittelt worden. Ist weder NH_3 noch H_2S im Überschuß vorhanden, so beträgt der Druck 35,51 cm Hg (Isambert fand bei 19,3° 34,9 cm); somit ist $^1/_4 P^2 = 315{,}0$. Es wurden ferner Messungen mit Überschüssen der Komponenten bis zu Partialdrucken von 95 cm ausgeführt. Bei Überschüssen von H_2S war die Konstanz von $p_1 . p_2$ befriedigend, bei großem NH_3-Überschuß ergaben sich etwas zu kleine Werte. Dies ist wahrscheinlich auf eine Adsorption des NH_3-Gases durch festes Hydrosulfid zu erklären.

Der Schmelzpunkt des Hydrosulfids im geschlossenen Gefäß (Tripelpunkt des Stoffes NH_4HS) ist nach Briner[789]) 120°.

Für etwas höhere Temperaturen ist dieses Resultat auch direkt festgestellt. Deville und Troost[62]) fanden die Dampfdichte bei 57° zu 0,89, während sich für vollständige Dissoziation 0,88 (Luft = 1) berechnet. Bei dieser Temperatur findet, wie Horstmann[317]) feststellte, bei der Mischung von NH_3 und H_2S in beliebigen Verhältnissen keine Dichteänderung des Gasgemisches statt. Das gleiche beobachtete Salet.[320]) Die Messungen von P, welche Isambert[319]) ausgeführt hat, erstrecken sich über ein etwas größeres Temperaturgebiet als oben angegeben. Es wurde gefunden bei

t°	28,0	32,1	33,2	35,6	37,9	39,3	42,0	44,4
P in cm Hg	58,8	74,8	80,4	91,9	106,2	115,6	135,3	156,0

Messungen von Walker und Lumsden[318]) zwischen 7,7 und 27,6° fügen sich den Isambertschen Bestimmungen gut ein. Isambert hat schließlich noch durch Kompressibilitätsbestimmungen[319]) erwiesen, daß die Dissoziation im Gaszustande praktisch vollkommen ist. Das Produkt $p \cdot v$ wurde bei 33 und 40° bei verschiedenen Drucken für Gemische von NH_3 und H_2S ermittelt und der Quotient $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2}$ betrug bei konstanter Temperatur für 1 und 2 Atmosphären 1,007 bis 1,008. Daraus geht hervor, daß eine Verbindung der Gase in merklichem Betrage nicht eintritt, da der Quotient sonst einen höheren Wert annehmen müßte. Siehe auch Engel und Moitessier.[322])

Die Verdampfungswärme des festen Sulfhydrats ist infolge der Dissoziation dem Betrage nach natürlich gleich der Bildungswärme des festen Stoffes aus gasförmigem NH_3 und H_2S. Letztere ist 22,4 Cal (Thomsen[213])). Isambert[219]) fand die Verdampfungswärme zwischen 27 und 132° zu 23 Cal. Aus den Verdampfungsdrucken und deren Änderung mit der Temperatur berechnet van't Hoff[323]) die Verdampfungswärme bei konstantem Druck zwischen 9,5 und 25,1° zu 22,7 Cal. Der Wert der so berechneten Verdampfungswärme wächst mit steigender Temperatur.[318])

Die Bildungswärme aus den Elementen berechnet Berthelot[324]):

$$S\,(Gas) + 5H + N = NH_4HS\,(fest) + 42{,}4\ Cal.$$

Die geringe Neutralisationswärme von wäßrigem NH_3 und H_2S deutet auf weitgehende hydrolytische Spaltung der Lösung. Es ist nach Thomsen[318])

$$NH_3\,aq + H_2S\,aq + NH_4 \cdot HS\,aq + 6{,}2\ Cal.$$

Mit Hilfe dieser Wärmetönung berechnet sich:

$$NH_3\,aq + S + H_2 = NH_4HS\,aq + 23{,}9\ Cal.$$ [325])

Die wäßrige Lösung reagiert stark alkalisch und riecht nach H_2S und NH_3. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, die 10 g Salz in 1000 g Wasser enthält, ist nach Raoult[326]) 3,59°.

Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Lösung des Sulfhydrats allmählich infolge von Oxydation. Der frei werdende Schwefel wird-unter Komplexbildung mit noch vorhandenen S''-Ionen wieder gebunden und die Lösung erhält die den Polysulfidlösungen eigentümliche gelbe Farbe. Auch Sulfit und Thiosulfat werden gebildet, jedoch kein Sulfat.[335]) Die Lösung in Alkohol ist ebenfalls zersetzlich; durch Oxydation bildet sich Äthylsulfid, Thiosulfat und Schwefel.

In hoch konzentrierten Ammoniaklösungen ist die Löslichkeit von H_2S geringer als der Bildung von NH_4HS entspricht. Beim Abkühlen solcher Lösungen scheiden sich nach Bloxam[311, 335]) Kristalle aus, deren Zusammensetzung je nach Wahl der Versuchsbedingungen $(NH_4)_2S \cdot 2NH_4HS$, $(NH_4)_2S \cdot 12NH_4HS$ und $(NH_4)_2S \cdot 18NH_4HS$ ist. Ob hier definierte Doppelverbindungen vorliegen, ist mindestens fraglich. Die Absorptionsfähigkeit sehr konzentrierter NH_3-Lösungen (spez. Gew. 0,88) für H_2S steigt beim Verdünnen mit Wasser. Die Versuche von Bloxam gestatten jedoch nicht, zu entscheiden, welche Verbindungen in solchen Lösungen vorherrschen. Bloxam glaubt, aus der Zusammensetzung der gesättigten Lösung diesbezügliche Schlüsse tun zu können, doch ist es als sicher anzusehen, daß die betreffenden Verbindungen in Lösung zum Teil dissoziiert sind, so daß die Analyse allein nicht zur Entscheidung über den Verbindungstypus genügt. In folgender Tabelle sind die Zusammensetzungen verschiedener mit H_2S bei 0° gesättigter Lösungen zusammengestellt.

Mol NH_3/1000 g	9,58	8,57	6,64	4,99	3,97	3,13	2,76
Mol H_2S/1000 g	7,84	7,74	5,99	4,74	3,72	3,10	2,72

Schwefelammoniumlösung. Die in der Praxis, speziell in der Analyse, verwandten Schwefelammoniumlösungen sind meist gelbe, an Polysulfiden reiche Auflösungen des Sulfhydrats. Sie entstehen durch Auflösen von Schwefel in reinen Sulfhydratlösungen oder durch deren freiwillige Zersetzung an der Luft. Eine konzentrierte Lösung erhält man nach Donath[328]) leicht, indem man Salmiak mit einer heiß bereiteten Auflösung von Schwefelnatrium destilliert, bis etwa die Hälfte der Lösung übergegangen ist. Das gelbe Destillat ist eine konzentrierte Schwefelammoniumlösung.

Ammoniumsulfide sind stets im Gaswasser enthalten.[329, 330]) Zur technischen Darstellung benutzt man die sulfidhaltigen Rückstände vom Leblanc-Prozeß, aus denen durch Destillation mit Ammoniaksalzen Ammoniumsulfid gewonnen wird. Nach einer andern technischen Methode wird Gaswasser unter Zusatz von Sulfiden erhitzt.[331, 332])

Die sog. flüchtige Schwefelleber, Spiritus sulfuratus Beguini, Liquor fumans. Boylii, ist eine Mischung von Ammoniumhydrosulfid und Ammoniumpolysulfiden und wird erhalten, indem man 1 Teil Schwefel mit 2 Teilen Salmiak und 2 bis 3 Teilen Kalk destilliert (Gay-Lussac[333]), Vauquelin[334])). Die dunkelgelbe Flüssigkeit raucht an der Luft und vermag noch Schwefel zu lösen.

Auf die Konstitution der wäßrigen Polysulfidlösungen kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Hierüber siehe den Abschnitt Schwefel, Band 6. Hier seien nur die Versuche zur Darstellung fester Produkte erwähnt. Wieweit es sich um wirkliche Verbindungen handelt, kann aus dem

vorliegenden Material nicht entschieden werden. Untersuchungen über diese Verbindungen sind bereits vor 60 Jahren von Fritzsche[336]) und in neuerer Zeit von Bloxam[335]) ausgeführt worden.

Diammoniumdisulfid, $(NH_4)_2S_2$, konnte weder von Fritzsche noch von Bloxam erhalten werden. Letzterer erhielt aus Lösungen, welche die Komponenten NH_3, H_2S und S im berechneten Verhältnis enthielten, nur Kristalle vom Heptasulfid, ein Beweis dafür, wie wenig die empirische Zusammensetzung der Lösung für die in der Lösung vorherrschende oder in Sättigungskonzentration enthaltene Verbindung maßgebend ist.

Diammoniumtrisulfid, $(NH_4)_2S_3$, konnte weder von Fritzsche noch von Bloxam in fester Form erhalten werden. Letzterer erhielt bei Darstellungsversuchen Pentasulfid. Durch Zersetzung höherer Sulfide mit Wasser soll jedoch eine Lösung des Trisulfids entstehen (?).

Diammoniumtetrasulfid, $(NH_4)_2S_4$, erhielt Fritzsche beim Behandeln der Mutterlauge des Pentasulfids mit H_2S und NH_3; beim Abkühlen der Lösung scheiden sich gelbe Kristalle ab, die nur in Berührung mit der Mutterlauge zu konservieren sind, da sonst Schwefelabscheidung eintritt. Diese tritt auch bei der Auflösung in reinem Wasser ein. Bloxam erhielt Kristalle der Zusammensetzung $(NH_4)_2S_4 \cdot {}^1/_4 H_2O$ nach einem etwas modifizierten Verfahren. Auch erhielt er diese Verbindung aus dem Enneasulfid, das sich durch Auflösen in Wasser und geeignetes Behandeln mit NH_3 und H_2S in Penta- und Tetrasulfid spalten läßt. Nach Bloxams Ansicht hat Fritzsche kein reines Tetrasulfid erhalten.

Diammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$. Nach Fritzsche sättigt man eine Lösung von Ammoniumhydrosulfid, die mit S gemengt ist, mehrfach abwechselnd mit NH_3 und H_2S. Beim Abkühlen bilden sich orangefarbene rhombische Säulen des Pentasulfids, die sich an der Luft oder in Wasser oder Alkohol unter Schwefelabscheidung zersetzen. Bloxam löste Schwefel, unter allmählichem Erwärmen auf 80° in einer Lösung auf, die NH_3 und H_2S im Verhältnis 2:1 enthielt. Es entwich ein Teil des H_2S und beim Abkühlen schied sich aus der roten Mutterlauge das Pentasulfid ab. Auch ein Pentasulfid mit $1 H_2O$ wurde auf anderem Wege erhalten. Nach Byers[338]) versetzt man eine in der Kälte mit S gesättigte konzentrierte Lösung von Schwefelammonium mit dem gleichen Volum 95prozentigen Alkohols. Beim Stehen an einem kühlen Ort scheiden sich Pentasulfidkristalle reichlich ab.

Diammoniumheptasulfid, $(NH_4)_2S_7$. Erwärmt man das Pentasulfid in seiner Mutterlauge, so löst es sich und es entweichen H_2S und NH_3; aus der Lösung scheiden sich rubinrote Kristalle ab, denen Fritzsche die Formel $(NH_4)_2S_7$, Sabatier[337]) die Formel $(NH_4)_2S_8$ zuschreibt. Bloxam erhielt nach dieser Methode kein Heptasulfid. Dagegen gelang ihm dies beim Sättigen einer konzentrierteren NH_3-Lösung, als sie für die Pentasulfiddarstellung benutzt worden war, mit H_2S und S. Die von Bloxam erhaltenen Kristalle zeigten violetten Glanz und hatten die Zusammensetzung $3(NH_4)_2S_7 \cdot 4 H_2O$.

Diammoniumenneasulfid, $(NH_4)_2S_9$. Bloxam verdünnte 500 ccm einer NH_3-Lösung vom spez. Gewicht 0,88 mit 150 cm^3 Wasser und sättigte mit H_2S und S. Zunächst setzten sich Kristalle des Pentasulfids ab. Die Mutterlauge blieb darauf einige Monate in einer lose verschlossenen Flasche stehen. Während dieser Zeit schieden sich tiefrote Kristalle ab, deren Zusammensetzung der Formel $(NH_4)_2S_9 \cdot {}^1/_2 H_2O$ entsprach. Dieses ist das höchste Sulfid, das erhalten wurde.

Bezüglich der sehr umfangreichen Einzelheiten der Darstellungsmethoden für diese Verbindungen, die alle noch einer rationellen phasentheoretischen Durchführung dringend bedürfen, muß auf die zitierten Originalarbeiten verwiesen werden. Erst durch physikalisch-chemische Kriterien wird sich beurteilen lassen, welche Individuen wirklich existieren.

Sabatier[337]) hat die nach Fritzsche dargestellten Polysulfide (4, 5, 7) mit Jod und HCl zersetzt und die Wärmetönung der dabei erfolgenden Reaktionen bestimmt. Aus ihr berechnete er die Bildungswärmen aus NH_3 (Gas), H_2S (Gas) und S (fest)

Tetrasulfid: 40,0 Cal,
Pentasulfid: 40,2 Cal,
Heptasulfid: 40,6 Cal.

Diese Zahlen sind einander nahezu gleich. Benutzen wir sie zur ersten Orientierung über die Affinitätskräfte, welche das Ammoniumsulfid zur Bindung von S befähigen, so würden sie besagen, daß die Tendenz zur Anlagerung von S an das Tetrasulfid nur noch sehr gering ist. Man möchte jedoch fast zu dem Schlusse neigen, daß hier nur Gemische oder Mischkristalle von S mit einem Sulfid vorliegen, doch ist diese Frage natürlich nicht ohne weiteres zu entscheiden.

Ammoniumselenid, $(NH_4)_2Se$, (M. G. = 115,1) entsteht nach Bineau[309]) als weiße Masse aus Ammoniakgas und Selenwasserstoff, wenn letzteres im Überschuß vorhanden ist. Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Verbindung geben Lenher und Smith[339]) an. Leitet man in eine Lösung von 5 g Ammoniummolybdat in 50 ccm Wasser und 20 ccm starken Ammoniaks H_2Se bis zur Sättigung ein, so entsteht eine tiefrote Flüssigkeit. Beim Eindampfen im Vakuum über H_2SO_4 scheiden sich neben Molybdat und Selen schwarze, orthorhombische Kristalle ab, die, mit CS_2 gereinigt, die Zusammensetzung des Selenids zeigen. Die Abweichung in der Farbe gegenüber der von Bineau gewonnenen Substanz beruht vielleicht auf geringer Zersetzung. Die Lösung des Salzes in Wasser ist rot; Metallsalze fällen aus ihr Selenide. An der Luft wird allmählich schwarzes Selen ausgeschieden.

Bei der Vereinigung von NH_3 und H_2Se im Überschuß entsteht das Hydroselenid, $(NH_4)HSe$.

Thermochemie (Favre[340])).

$$N_2 + 4H_2 + Se\ (fest) = (NH_4)_2Se\ (gelöst) + 44{,}6\ Cal\ bei\ 14^0,$$
$$N + 2H_2 + Se\ (fest) = (NH_4)HSe\ (fest) + 28{,}9\ Cal\ bei\ 18^0.$$

Die Lösungswärme des Hydroselenids in 1040—1826 Mol Lösungswasser ist —5,0 Cal bei 18°. Ferner ist:

$$NH_3\ (Gas) + H_2Se\ (Gas) = (NH_4)HSe\ (fest) + 29{,}9\ Cal\ bei\ 18^0.$$

Ammoniumoxyd, $(NH_4)_2O$, das dem Hydroxyd $(NH_4)OH$ entsprechende Anhydrid, ist nicht bekannt.

Ammoniumhydroxyd, NH_4OH bezw. NH_3, ist in anderem Zusammenhange behandelt. Siehe S. 52.

Ammoniumsuperoxyd, $(NH_4)_2O_2 \cdot H_2O_2$ oder NH_4O_2H (Melikoff und Pissarjewsky[341])). Die Existenz dieser Verbindung wurde durch Untersuchungen am Ammoniumsalz der Überuransäure $(NH_4)_2O_2(UO_4)_2$ wahrscheinlich gemacht. Bei der Einwirkung von Aluminiumhydrat auf dieses Salz wurde nämlich Wasserstoffsuperoxyd in Freiheit gesetzt. Die wasserhaltige Verbindung wurde auf folgendem Wege erhalten: Lösungen

von NH_3 in Äther wurden zu H_2O_2-Ätherlösungen bei —20° in kleinen Portionen gegossen. Der NH_3-Geruch verschwand, und es bildete sich eine Emulsion, die sich als schwere Flüssigkeit absetzte. Nach Auswaschen mit Äther wurde die Flüssigkeit in fester Kohlensäure gekühlt und erstarrte zu einer kristallinischen Masse, deren empirische Zusammensetzung zu $(NH_4)_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 10H_2O$ gefunden wurde. Die Einwirkung von KOH auf sie lieferte NH_3 und Kaliumperoxyd, was die Existenz des Ammoniumperoxyds noch wahrscheinlicher machte.

Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung wurde folgendermaßen verfahren: Sehr reines, konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd wurde in wenig trockenem Äther gelöst. Auf diese Lösung ließ man bei —18 bis —20° gesättigte ammoniakalische Ätherlösung im Überschuß einwirken. Es setzte sich eine schwere Flüssigkeit ab, die beim Abkühlen auf ca. —40° nach einiger Zeit kristallinisch erstarrte. Durch Waschen mit trocknem Äther und Abpressen auf einer Tonplatte erfolgte die Reinigung. Die Analyse der Substanz entsprach mit hinreichender Genauigkeit der Formel $(NH_4)_2O_2 \cdot H_2O_2$. Die Kristalle dieser Verbindung gehören dem regulären System an. Sie ist in Alkohol und weniger in Äther löslich, kaum in Ligroin. An der Luft zersetzt sie sich bereits bei —40° langsam in NH_3 und H_2O_2, bei gewöhnlicher Temperatur unter Sauerstoffentwicklung. Es entstehen dabei Spuren von Ammoniumnitrit, bei der Zersetzung in wäßriger Lösung jedoch größere Mengen dieses Salzes. Die Menge Ammoniumnitrit, welche gebildet wird, steht in umgekehrtem Verhältnis zur Konzentration der Lösung an Superoxyd.

Die Zersetzung

$$(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2NH_4OH + O_2$$

ist analog der Zersetzung des Kaliumsuperoxyds, doch ist letzteres stabiler.

Ammoniumhypochlorit ist in fester Form nicht zu erhalten und ist auch in Lösung sehr zersetzlich. Beim Neutralisieren von HClO-Lösung mit NH_3 oder bei der Einwirkung von Cl_2 auf Ammoniaklösung entstehen oxydierende, Indigo entfärbende, nach HClO riechende Lösungen, die sich jedoch bald unter Stickstoffentwicklung zersetzen (Balard, Schönbein[306]). Croß und Bevan[342]) glaubten das Ammoniumhypochlorit dargestellt zu haben, indem sie eine verdünnte Lösung von Chlorkalk bei etwa 10° mit der äquivalenten Menge eines Ammoniumsalzes versetzten. Dabei fand keine Cl-Entwicklung statt. Leitet man einen Luftstrom durch die Lösung, so wird ein Stoff von stechendem Geruch ausgetrieben, den die Verfasser als NH_4ClO identifiziert zu haben meinen; doch ist ihre analytische Beweismethode nicht einwandfrei.[343]) Die wäßrige Lösung dieses Stoffes setzt Jod aus Jodkalium in Freiheit, oxydiert Sulfite und Arsenite, wirkt auf Anilinsalze wie andere Hypochlorite ein, vermag aber im Gegensatze zu andern Hypochloriten Pflanzenfasern und Indigo nicht zu bleichen, Bleihydroxyd nicht in Superoxyd zu verwandeln und Kaliumferrocyanid in essigsaurer Lösung nicht zu oxydieren. Auch bei der Elektrolyse von Salmiaklösungen soll diese Verbindung entstehen. Armstrong ist jedoch der Ansicht, daß vielleicht NH_2Cl gebildet wird.

Das überaus reaktionsfähige Hypochloritiön scheint also neben Ammoniumion nicht, jedenfalls nicht dauernd, beständig zu sein und dieses stets durch Oxydation zu zerstören.

Ammoniumchlorit ist ebenfalls nicht bekannt. Die Lösung von chloriger Säure zersetzt sich, mit NH_3 neutralisiert, beim Eindampfen (Millon).

Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3, (M. G. = 101,5) wird in Lösung gebildet durch Neutralisation seiner Bestandteile oder durch doppelte Umsetzung[344]) von Ba-, Sr-, Ca-Chlorat mit Ammoniumcarbonat oder von Kaliumchlorat mit Ammoniumkieselfluorid oder Bitartrat.[345]) Es entsteht auch in kleinen Mengen bei der Einwirkung von Cl auf NH_3.[346]) Das Salz kristallisiert aus wäßriger Lösung beim Eindunsten im Exsikkator in feinen, prismatischen Säulen (Wächter[347])). Bei näherer Untersuchung fand jedoch Retgers[348]), daß sich die Nadeln aus kleinen, dünnen, fast quadratischen Tafeln zusammensetzen. Ihr ebner Winkel ergab sich zu $85\,^1/_2{}^0$. Im polarisierten Licht zeigen sie lebhafte Doppelbrechung, löschen nach den Diagonalen aus und zeigen im konvergenten Licht nur einen Teil der Interferenzfigur. Danach ähnelt das Ammoniumchlorat in so hohem Maße dem $KClO_3$, daß Retgers die beiden Salze für isomorph erklärt, obwohl sie beim oberflächlichen Anblick ganz verschieden aussehen. Ammoniumchlorat kristallisiert also monoklin.

Eine genaue kristallographische Untersuchung des Salzes ist noch nicht ausgeführt, da es heftig explodiert, mitunter von selbst, stets beim Erhitzen auf ca. 100^0. Mit brennbaren Körpern gemischt, explodiert es durch Schlag.[349]) Es ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol praktisch unlöslich.[347])

Die Neutralisation von $HClO_3$ und NH_3 in wäßriger Lösung ist von einer Volumkontraktion[115]) begleitet. Das Refraktionsäquivalent (n) für die A-Linie ist in 4,53prozentiger Lösung zu 29,51, in 21,75prozentiger zu 28,75 von Gladstone[250]) gefunden worden.

Ammoniumperchlorat, NH_4ClO_4, (M. G. = 117,5) wird durch doppelte Umsetzung von Bariumperchlorat und Ammoniumsulfat in Lösung erhalten, oder man versetzt das beim Erhitzen von $NaClO_3$ erhaltene Gemenge von NaCl und $NaClO_4$ mit wenig H_2O und gibt zu der von ungelöstem NaCl abfiltrierten Lösung heiße konz. Salmiaklösung. Beim Erkalten kristallisiert Ammoniumperchlorat aus.[351]) Besser ist es jedoch, statt Salmiak Ammoniumnitrat zu verwenden, da sonst mit dem Ammoniumperchlorat NaCl auskristallisiert.[352]) Den nämlichen Übelstand kann man unter Beibehaltung des Salmiaks vermeiden, wenn man von Ca- oder Mg-Perchlorat ausgeht.[353])

Das Salz kristallisiert in schönen, großen Kristallen des rhombischen Systems. Es ist isomorph mit $KClO_4$ und NH_4MnO_4. Die Achsenverhältnisse sind a : b : c = 0,7926 : 1 : 0,641. Die Kristalle zeigen schwache Doppelbrechung (Mitscherlich[354]), Roscoe[355]), Retgers[356]), Barker[357])). Für die Dichte des Salzes fand Clark[358]) $d_4^{25} = 1{,}88$.

Beim Erhitzen zersetzt sich das Salz. Es findet Verwendung für explosive Mischungen. Gemische aus Schwefel, Kohle und Ammoniumperchlorat führen den Namen Manlianiti.[359]) — Das Salz ist in Wasser leicht löslich (Wasser : Salz = 5 : 1 in der Kälte), wenig in Alkohol.[360]) Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der 1prozentigen Lösung ist $2{,}97^0$.[361]) Das Refraktionsäquivalent (n) der 6,13prozentigen Lösung ist für die A-Linie 30,40.[250])

Die Neutralisation der Überchlorsäure mit Ammoniak in verdünnter wäßriger Lösung ist von einer Volumenkontraktion begleitet.[115]) Die dabei

auftretende Wärmetönung ist nach Berthelot[362]) 12,9 Cal bei 18°. Die Lösungswärme bei der Auflösung von 1 g Salz in 40 g H_2O ist bei 20° —6,4 Cal, die Bildungswärme aus den Elementen 79,7 Cal. Bei der Zersetzung in $Cl + O_2 + N + 2H_2O$ (Gas) werden 38,3 Cal frei.

Ammoniumhypobromit bildet sich nach Kraut vielleicht, wenn man zu einer etwa 10prozentigen mit Eis gekühlten Ammoniaklösung Brom unter Rühren zusetzt (Maumené[363]), Kraut[364]), siehe auch Bosetti[365])). Jedenfalls ist das NH_4·-Ion neben Hypobromition nicht beständig, denn Hypobromite setzen aus Ammoniumsalzen, wie u. a. W. Foster[366]) feststellte, nahezu allen Stickstoff durch Oxydation in Freiheit. Nur bei schwächeren Lösungen bleibt ein Teil gebunden, doch ist nicht näher untersucht, in welcher Form.

Ammoniumbromat entsteht nach Löwig in wäßriger Lösung aus NH_3 und $HBrO_3$ oder aus $Ba(BrO_3)_2$ und Ammoniumcarbonat. Beim Eindampfen bilden sich farblose Nadeln von stechendem Geschmack, die bald, auch bei gewöhnlicher Temperatur, zu H_2O, Br, N, O verpuffen (Rammelsberg[367])). Die Kristallform ist näher von Retgers[348]) untersucht worden. Das Salz bildet flache Tafeln von rhombischem Umriß mit seitlicher Randzuschärfung. Der spitze ebene Winkel der Tafeln ist 87°. Die Kristalle zeigen schwache Doppelbrechung. In alledem ähnelt das Salz sehr dem Chlorat, so daß Retgers zu der Ansicht neigt, das Bromat sei mit diesem isomorph und daher monoklin.

Ammoniumhypojodit entsteht vielleicht, wenn man Jodwasser mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt; die Lösung zeigt vorübergehend bleichende Wirkungen, doch tritt bald Zersetzung in Jod und Jodat ein.[368])

Ammoniumjodat, NH_4JO_3, (M. G. = 192,9) nach Ditte[376]) mit $^1/_2 H_2O$, scheidet sich als ziemlich wenig lösliches Kristallpulver beim Neutralisieren von HJO_3- oder JCl_3 mit Ammoniak oder Ammoniumcarbonat ab; beim langsamen Verdunsten der Lösung erhält man größere Kristalle. Auch bei der Einwirkung von Jod auf NH_3 entsteht u. a. Ammoniumjodat.[368, 370]) Nach Marignac[369]) gehören die farblosen, prismatischen Kristalle dem quadratischen System an. Das Achsenverhältnis ist 1 : 1,014.[348]) Nach Eakle[371]) bilden sich jedoch rhombische Kristalle von würfliger Form, 0,9948 : 1 : 1,4335. Auch Ries[372]) stellte neuerdings die Zugehörigkeit zum rhombischen System fest und fand a : b : c = 0,9951 : 1 : 1,4299. Die Kristalle sind nach letzterem optisch zweiachsig, stark positiv doppelbrechend und isomorph mit Rubidiumjodat. Die Dichte der Kristalle ist nach Clarke[281]) bei 21°: 3,3085, bei 12,5°: 3,3372, bezogen auf Wasser von 4°. Die Löslichkeit des Salzes in Wasser bei 30° ist nach Meerburg[373]) 4,20 g auf 100 g Lösung. Es löst sich in 38,5 Teilen Wasser bei 15° und in 6,9 Teilen kochendem (Rammelsberg[374])). Das feste Salz zersetzt sich nach Rammelsberg[374]) bei 150° unter Zischen in J, H_2O, N und O.

Saure Salze. Das Trijodat, $NH_4JO_3 \cdot 2HJO_3$, ist zuerst von Blomstrand[375]) dargestellt worden. Nach Ditte[376]) soll auch ein Bijodat $NH_4JO_3 \cdot HJO_3$ existieren. Eine genauere Untersuchung des Systems NH_4JO_3—HJO_3—H_2O hat Meerburg[373]) ausgeführt. Bei 30° ergaben sich folgende Gleichgewichtsverhältnisse:

Lösung		Feste Phase
Proz. HJO_3	Proz. NH_4JO_3	
0	4,20	NH_4JO_3
2,54	3,89	
4,52	3,83	NH_4JO_3 und $NH_4JO_3 . 2HJO_3$ (Quadrupelpunkt)
4,51	3,86	
4,56	3,75	
4,73	3,53	$NH_4JO_3 . 2HJO_3$
6,57	1,94	
8,45	1,09	
9,12	0,89	
24,00	0,62	
36,01	0,41	
44,43	0,39	
58,21	0,37	
76,35	0,31	$NH_4JO_3 . 2HJO_3$ und HJO_3 (Quadrupelpunkt)
76,70	0	HJO_3

Bei 30° ist also das Bijodat nicht beständig. Nach Ditte entsteht das Bijodat durch Auskristallisieren bei 70° aus einer Lösung, die äquimolekularen Mengen von NH_4JO_3 und HJO_3 enthält. Meerburg erhielt jedoch, nach Dittes Vorschriften arbeitend, nur ein Gemenge von Jodat und Trijodat.

Ammoniumdihydrojodat, $NH_4JO_3 \cdot 2HJO_3$, nach Ditte mit $1 H_2O$, bildet nach Blomstrand klare Kristallprismen, welche dem triklinen System angehören. Es läßt sich bei 30° mit reinem Wasser umkristallisieren, da es bei dieser Temperatur mit einer Lösung im Gleichgewicht sein kann, welche HJO_3 und NH_4JO_3 im Verhältnis 2 : 1 enthält (siehe die obige Tabelle).

Ammoniumperjodat, NH_4JO_4 (M. G. = 208,9), kristallisiert tetragonal aus der wäßrigen Lösung aus, die durch Neutralisation erhalten wird (Rammelsberg und Groth[377])). Bei Gegenwart von viel NH_3 entstehen nach Eakle[371]) rhomboedrische Kristalle mit $3H_2O$ (a : c = 1 : 1,6118). Diese zeigen schwache positive Doppelbrechung. Auch Ihre[378]) hat das Trihydrat beobachtet. Kristalle mit $2H_2O$ erwähnt Langlois.[379])

Das Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Detonation in J, N, O, NH_3 und H_2O. Seine Löslichkeit in Wasser ist nach Rammelsberg gering.

Ferner werden beschrieben:

$2(NH_4)_2O \cdot J_2O_7 \cdot 3H_2O$ (Rammelsberg[377])), farblose, rhomboedrische Kristalle, die bei 170° verpuffen; und das Doppelsalz

$(NH_4)_2O \cdot Li_2O \cdot J_2O_7 \cdot 7H_2O$ (Ihre[378])), körnige, vielleicht monokline Kristalle.

Ammoniumhyposulfite, $(NH_4)_2S_2O_4$ und $NH_4HS_2O_4$, hydroschwefligsaures Ammonium, stellte Prud'homme[380]) durch Reduktion von $(NH_4)_2SO_3$ bezw. NH_4HSO_3 in Lösung dar.

Ammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$, scheidet sich aus der durch Neutralisation der Komponenten erhaltenen wäßrigen Lösung beim Abkühlen in prismatischen Kristallen[381, 382]) oder durch Alkoholzusatz kristallinisch aus.[388]) Hartog[383]) erhielt trockne Kristalle der Zusammensetzung $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O$, indem er die Kristallmasse durch Kaolin von der anhaftenden Mutterlauge unter Luftabschluß befreite. Für technische Zwecke empfiehlt Lachomette[384]) die Verwendung der Abfallsprodukte bei der Gasreinigung. Die Gasreinigungs-

masse enthält Schwefel, der durch Rösten in SO_2 übergeführt und in ebenfalls bei der Leuchtgasdarstellung gewonnene NH_3-Lösung geleitet wird. Das auskristallisierte Sulfit geht an der Luft in Sulfat über, kann aber auch selbst nach Lachomette für Düngezwecke Verwendung finden. Ammoniumsulfit bildet sich neben anderen NH_4-Salzen auch im Claus Kiln bei der Einwirkung von Wasserdampf auf HCN in Gegenwart von H_2S und Luft.[385]) Nach Hartog[383]) oxydiert sich das trockne Salz viel rascher als das feuchte. Sein Geschmack ist stechend, infolge der Abspaltung von schwefliger Säure. Trocknes Ammoniumsulfit läßt sich nach Divers und Ogawa[386]) bei 150° im N-Strom sublimieren; der Dampf ist jedenfalls in SO_2, NH_3 und H_2O gespalten. Wasserhaltiges Salz wird bei ca. 120° zum Teil entwässert, zum Teil in Pyrosulfit übergeführt.

Bildungswärme nach de Forcrand[387]):

$$S\,(fest) + 4H_2 + N_2 + 1^1/_2O_2 = (NH_4)_2SO_3\,(fest) + 215{,}4\ Cal,$$

$$SO_2\,(Gas) + 2NH_3\,(Gas) + H_2O\,(Gas) = (NH_4)_2SO_3\,(fest) + 64{,}8\ Cal.$$

Ferner

$$(NH_4)_2SO_3\,(fest) + H_2O\,(flüssig) = (NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O\,(fest) + 3{,}8\ Cal\ bei\ 8^0.$$

Das Sulfit ist bei 12° in Wasser im Verhältnis 1 : 1 löslich. Die Lösungswärme der Kristalle mit $1H_2O$ fand Hartog bei 13° zu —4,3 Cal; de Forcrand[387]) für die nämliche, etwas wasserhaltige Kristallsubstanz (etwa $1^1/_3H_2O$) bei 8° zu —5,4 Cal (1 Teil in 60 Teilen Wasser). Die wäßrige Lösung ist hydrolysiert und reagiert alkalisch. Die Neutralisationswärme $NH_4\,aq + {}^1/_2SO_2\,aq$ ist nach de Forcrand 12,7 Cal, nach Berthelot[389]) 14,5 Cal.

Muspratt[390]) gibt auch ein basisches Sulfit $2(NH_4)_2SO_3 \cdot 2NH_3 \cdot 3H_2O$ an, doch gelang es weder Marignac[381]) noch Röhrig[382]) dasselbe darzustellen.

Saures Ammoniumsulfit, $(NH_4)_2SO_3 \cdot SO_2$, Meta- oder Pyrosulfit, erhielt Marignac, indem er die Lösung des neutralen Salzes mit SO_2 sättigte und im Vakuum eindunsten ließ. Muspratt gewann es aus Äther, in den er feuchtes NH_3-Gas und SO_2 einleitete. Siehe ferner Fock und Klüß.[391]) Das Salz kristallisiert in rhombischen, sehr zerfließlichen Prismen. Nach Divers und Ogawa[386]) läßt es sich bei 150° im N-Strom sublimieren. An der Luft verliert es leicht SO_2 und erleidet Oxydation.

Bildungswärme nach de Forcrand[387]):

$$S_2\,(fest) + 2^1/_2O_2 + 4H_2 + N_2 = (NH_4)_2SO_3 \cdot SO_2\,(fest) + 300{,}0\ Cal,$$

$$2NH_3\,(Gas) + 2SO_2\,(Gas) + H_2O\,(Gas) = (NH_4)_2SO_3 \cdot SO_2\,(fest) + 80{,}0\ Cal.$$

Das Salz ist in Wasser und in Alkohol leicht löslich. Die Lösungswärme bei 8° beträgt —6,3 Cal (1 Teil in 60 Teilen Wasser). Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung im geschlossenen Rohr auf über 150° bildet sich Sulfat unter S-Abscheidung.[392]) Bei der langsamen Zersetzung einer Lösung wird, entsprechend der bekannten Entstehungsweise der Thiosulfate, auch Thiosulfat gebildet.[393]) Ammoniumpyrosulfit ist isomer mit Hydroxylaminthiosulfat (Sabanejeff[495])).

Doppelsulfite. Saures Natriumammoniumsulfit, $2Na_2SO_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_5 \cdot 10H_2O$, entsteht nach Tauber[394]) stets, wenn seine Komponenten, gleichgültig in welcher Form, ob als Sulfite oder Disulfite, in hinreichender Konzentration in gemeinsamer Lösung sind. Vielleicht ist mit diesem Salz ein von Marignac[395]) beschriebenes identisch, welches die Zusammensetzung $NH_4Na_2H(SO_3)_2 \cdot 4H_2O = 2Na_2SO_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_5 \cdot 9H_2O$ hat.

Es kristallisiert monoklin. Nach Schwicker[396]) lösen 100 Teile Wasser bei 12,4° 42,3, bei 15° 48,5 Teile des Salzes. Die Lösung reagiert sauer. Der letzteren Zusammensetzung entspricht auch ein von Hartog[397]) angegebenes Salz. Wirkt eine Lösung von Na_2SO_3 auf $(NH_4)_2S_2O_5$ in 9 Mol H_2O, so tritt eine Wärmeentwicklung von +19,6 Cal ein.

Hartog hat auch einige andere Doppelsalze mit K- und Na-Sulfit dargestellt, doch ist die Zusammensetzung der von ihm untersuchten Kristalle eine so wenig durchsichtige und mannigfache, daß man in ihnen chemische Individuen kaum vermuten darf.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$. M.-G. = 132,16. Neben den für die Ammoniumsalze allgemein gültigen Darstellungsmethoden sind noch folgende zu erwähnen: Man zersetzt NH_4Cl mit Schwefelsäure.[398]) Für die technische Darstellung kommen vor allem einige Methoden in Frage, welche die Nebenprodukte der Leuchtgasfabrikation, speziell Bestandteile des Gaswassers, ausnutzen. Entweder wird analog der NH_4Cl-Darstellung das Ammoniak erst durch Kalk aus dem Gaswasser ausgetrieben und in Schwefelsäure geleitet oder es wird — wenn geringere Reinheit erforderlich — das Gaswasser unmittelbar benutzt, z. B. mit Alaun versetzt (de la Martellière[399])); das entstehende Aluminiumhydrat wirkt gleichzeitig durch Adsorption reinigend. Nach Lachomette[400]) werden die S-Rückstände in der Reinigungsmasse der Leuchtgasfabrikation zunächst durch Rösten in SO_2 übergeführt und mit dem NH_3 des Gaswassers zu Sulfit vereinigt, das dann an der Luft in Sulfat übergeht. Von den zahlreichen Methoden, die teils angewendet werden, teils wohl nur vorgeschlagen worden sind, sei nur auf die von Grouven[401]), Fogarty[402]), und anderen[403, 404, 405, 406]) verwiesen. Einen historischen Rückblick über die Darstellungsmethoden gibt Veevers.[407])

Ammoniumsulfat bildet sich im Erdboden, wenn durch organische Zersetzungen frei gewordenes NH_3 mit Gips in Berührung kommt (?).[408]) Es kommt als Mascagnin in vulkanischen Gegenden vor. Es bildet sich ferner bei der Verbrennung des Steinkohlengases[409]) sowie bei der Einwirkung von H_2O-Dampf auf HCN in Gegenwart von H_2S und Luft im Claus Kiln.[385])

Verwendung. Ammoniumsulfat findet als technisch leicht darstellbare Stickstoffverbindung Verwendung zur künstlichen Düngung. Sein Wert als Düngemittel ist wechselnd und hängt namentlich von der Art des Anbauprodukts und der Beschaffenheit des Ackerbodens ab. In vielen Fällen soll der N des Ammoniumsulfats dem des Chilesalpeters fast gleichwertig sein. Ein Zusatz von Calciumcarbonat ist nach Versuchen mehrerer Autoren sehr zu empfehlen. Im Gegensatz hierzu fanden Brown[410]) und Baxter[411]), daß Ammoniumsulfat in $CaCO_3$-reichem Boden keinen großen Düngewert besitzt. Die Aufnahme des N durch die Pflanzen kann im allgemeinen bereits direkt in der Form von Ammoniakstickstoff geschehen. Doch wird durch Nitrifikation im Boden allmählich auch Nitratstickstoff gebildet. Siehe darüber z. B. [412, 422, 423]). Die Umwandlung in Nitrite und Nitrate bleibt in sterilisierten Böden aus.

Kristallform. Ammoniumsulfat scheidet sich aus der gesättigten wäßrigen Lösung in durchsichtigen rhombischen Kristallen aus (Mitscherlich[424])). Die Kristallform ist in neuerer Zeit von Tutton[3]) sehr genau untersucht worden. Das Achsenverhältnis ist a:b:c = 0,5635:1:0,7319 (Tutton). Ammoniumsulfat ist vollkommen isomorph mit Kaliumsulfat. Die Eigen-

schaften der Mischungsreihe beider Stoffe ändern sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung (Wyrouboff und Mallard[464]), Retgers[425])). Auch nach Fock[55]) ist die Mischbarkeit lückenlos. Fock hat auch das Lösungsgleichgewicht von Wasser mit den Mischkristallen untersucht; die Zusammensetzung der Lösung ändert sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung der festen Phase.

Die Kristalle des Ammoniumsulfats zeigen schwache positive Doppelbrechung. Ihre optischen Eigenschaften sind von Tutton[3]) genau bestimmt worden. Die optischen Achsen a, b, c fallen resp. mit den morphologischen c, b, a zusammen. Die Molekularrefraktion bei gewöhnlicher Temperatur ist:

	a	b	c	
C-Linie	23,07	22,72	22,64	(n^2)
G-Linie	23,59	23,21	23,13	(n^2)
C-Linie	39,60	38,87	38,70	(n);

die Molekulardispersion:

m_G—m_C	0,52	0,49	0,49

Die Dichte des kristallisierten Salzes ist nach Retgers[426]) bei 15 und 20° 1,774, nach Tutton[3]) 1,769 bei 20°, bezogen auf Wasser bei 4°. Ältere Bestimmungen von Joule und Playfair, Schiff, Schröder, Buignet, Clark[428]) zeigen untereinander sehr große Abweichungen. Das Molekularvolumen ist bei 20° 74,63 (Tutton). Siehe auch Pettersson.[427]) Ammoniumsulfat schmilzt nach Marchand[429]) bei 140°. Bei 280° beginnt es merklich zu verdampfen. Dabei erleidet es Zersetzung. Nach Reik[430]) geht es sowohl im Vakuum, wie bei gewöhnlichem Druck beim Sublimieren in saures Sulfat über. Nach Marchand soll bei der Sublimation auch Stickstoff frei werden und u. a. Sulfit entstehen.

Die molekulare Bildungswärme des festen Ammoniumsulfats aus gasförmigem NH_3 und H_2SO_4 ist nach Thomsen[431]) 65,3 Cal, aus den Elementen 281,9, nach Berthelot[432]) 283,5 Cal.

Chemisches Verhalten. Ammoniumsulfat und Kaliumnitrit wirken beim Erhitzen unter glänzender Lichterscheinung aufeinander ein (Tommasi[161])). Ammoniumsulfat greift beim Erhitzen alle Glasarten heftig an; diese Einwirkung soll heftiger sein als die von erhitzter Schwefelsäure.[449])

Die Auflösung in Wasser ist von einer Wärmeabsorption begleitet. Die Lösungswärme für 1 Mol Salz in 400 Mol Wasser ist — 2,4 Cal.[433, 434]) Die Lösungswärme in Mischungen mit KCl hat Chroustchoff[435]) bestimmt. Nach van Deventer und van de Stadt[413]) ist die „erste Lösungswärme" in 200 Mol H_2O — 3,3 Cal, die „integrale Lösungswärme" — 1,6, die „theoretische Lösungswärme" — 1,5 Cal. Wird eine Lösung von 1 Mol $(NH_4)_2SO_4$ in 10 Mol Wasser mit x Mol Wasser verdünnt, so werden folgende Wärmemengen frei:

x	30	50	100	200	
Cal	—0,253	—0,437	—0,632	—0,750	(Thomsen[414])).

75 Teile Salz mit 100 Teilen Wasser vermischt erniedrigen die Temperatur von 13,2 auf 6,8°, also um 6,4° (Rüdorff[112])).

Die Neutralisationswärme eines Moles NH_3 mit $^1/_2 H_2SO_4$ in verdünnter Lösung ist zu 14,1[415]) und 14,5[416]) gefunden worden.

Die Löslichkeit in 100 g Wasser beträgt nach Alluard[417]):

bei t°	0	10	20	30	40	50	60
g $(NH_4)_2SO_4$	71,00	73,65	76,30	78,95	81,60	84,25	86,90
bei t°	70	80	90	100			
g $(NH_4)_2SO_4$	89,55	92,20	94,85	97,50.			

Weitere Angaben über Löslichkeit des Salzes allein und in Gegenwart andrer Elektrolyte s. bei Comey[100]) und Mulder.[93])

Volum und Dichte: Werden p Gramm Salz bei 20° in (100—p) g Wasser aufgelöst, so treten nach Gilbault[124]) folgende Kontraktionen ($Vol._{Wasser} + Vol._{Salz} - Vol._{Lösung}$) in ccm ein:

p	10	20	30	40
s	0,1120	0,0835	0,0583	0,0343

Siehe ferner Ostwald.[83])

Für die Dichte der Lösungen bei 19° ergibt sich nach Schiff[418]) folgende Interpolationstabelle:

Proz. Salz	2	4	6	8	10	12
d^{19}	1,0115	1,0230	1,0345	1,0460	1,0575	1,0690
Proz. Salz	14	16	18	20	24	28
d^{19}	1,0805	1,0920	1,1035	1,1149	1,1381	1,1612
Proz. Salz	32	36	40	44	48	50
d^{19}	1,1836	1,2060	1,2284	1,2522	1,2766	1,2890

Nach Kohlrausch[419]):

Proz. Salz	5	10	20	30	50
$d^{15°}_{4°}$	1,0292	1,0581	1,1160	1,1730	1,2270

Nach Abegg[123]) ist

äqu.-norm.	2	1
$d^{18°}_{4°}$	1,071	1,037

De Lannoy[420]) gibt das spez. Volumen der Lösungen bei verschiedenen Temperaturen durch die Interpolationsformel $V_t = V_0\ (1 + at + bt^2)$ wieder, wo V_0 das spez. Vol. der betreffenden Lösung bei 0° ist. Die Koeffizienten a und b haben die Werte:

100 g Lösung enth. g Salz	a	b	Gültigkeitsbereich
4	— 0,0001059	+ 0,00000332	40—82°
4	048	404	0—40°
12	1865	248	40—85°
12	1723	2837	0—40°
20	2424	172	0—82°
50	2090	0752	0—93,7°

Das Molekularvolumen des gelösten Sulfats berechnet Traube[4]) nach den Dichtemessungen ($^{19}/_{19}$) von Schiff für die Prozentgehalte p zu:

p	1	3	10	20	30	40	50	100
V_m	57,2	57,7	60,3	64,1	67,4	70,7	72,9	74,5

Angaben über spez. Volumina wäßriger Lösungen des Sulfats siehe ferner bei Dijken[118]), Kanitz[128]) und die Zusammenstellung bei Comey.[100])

Die Kompressibilität von Ammoniumsulfatlösungen hat Gilbault[124]) untersucht. Die folgende Tabelle enthält unter % den Prozentgehalt der

untersuchten Lösung, a ist der Quotient Mol$(NH_4)_2SO_4$/Mol H_2O, d die Dichte der Lösung ($^{20}/_{20}$), c die mittlere, μ die molekulare Kompressibilität. Die Versuche sind bei 20° angestellt.

%	a	d	c	μ	$\frac{\log \mu_0 - \log \mu}{a} \cdot d = k$
0	0	1	4437	4437 (μ_0)	
10	0,02041	1,0575	3958	4036	1,4773
20	0,06383	1,1149	3479	3652	1,4766
30	0,10465	1,1724	3006	3279	1,4711
40,112	0,15445	1,2290	2522	2897	1,4726

Tammann[421]) hat den Zuwachs des Binnendruckes von Wasser bei Auflösung von $(NH_4)_2SO_4$ berechnet. Durch Auflösung des Salzes wird eine Lösung erhalten, deren spez. Volumen kleiner als das des Wassers ist. Nach Messungen von Tait ermittelt nun Tammann den Druck, welcher nötig ist, um dem Wasser eine gleiche Änderung des spez. Volumens zu erteilen. Dieser Druck ist der Zuwachs des Binnendruckes ΔK, welchen die Salzauflösung herbeiführt.

Mol/l		0,250	0,500	1,000	2,001
g Salz/100 g Wasser		3,34	6,78	14,00	30,19
ΔK in Atm.	10°	243	448	759	1158
	15°	250	455	755	—
	30°	247	435	732	—

Für die Oberflächenspannung von $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen fand Forch[197]):

m $\frac{Mol}{2}$/l	t	α_t	ω_t	ω/m
5,285	15,0	8,565	0,749	0,142
4,100	15,8	8,351	0,547	0,134
3,180	15,4	8,229	0,419	0,132
2,135	15,3	8,089	0,278	0,131
1,274	15,2	7,984	0,171	0,134
1,061	14,9	7,966	0,149	0,140
0,881	15,1	7,939	0,125	0,142

α_t ist die Oberflächenspannung der Lösung bei t° in mg/mm, $\omega = \alpha_{Lös.} - \alpha_{Wasser}$.
Vgl. ferner Röntgen und Schneider.[125])

Die spez. Zähigkeit (für $H_2O = 1$) beträgt bei 25° für die

$^1/_1$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	äq. n-Lösung (Kanitz[128])).
1,1114	1,0552	1,0302	1,0148.	

Abegg[129]) gibt für ca. 16° die Werte

2 äqu.-norm.	1,219
1 äqu.-norm.	1,103

Kanitz bestimmte auch die innere Reibung von Lösungen, die neben $(NH_4)_2SO_4$ Kaliumsulfat oder Aluminiumsulfalt enthalten.

Die Molekularrefraktion (n) für die A-Linie fand Gladstone[436]) in der 33,91 proz. Lösung zu 39,86. Tutton[3]) fand etwas kleinere Werte, Dijken[118]) für D-Licht in verschieden konzentrierten Lösungen im Mittel nahezu denselben. Letzterer bestimmte auch Dispersionswerte an $(NH_4)_2SO_4$-Lösungen

$^1/_2$ Mol in	1	2	6	16	32 l
$\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_0} \cdot 10^3$	16,2	16,4	16,0	15,0	17,5

ν ist Differenz der Brechungsindices von Lösung und Wasser, und zwar bezw. für die Linien H_β, H_α und D. Die magnetische Molekularrotation ist für die 40 proz. Lösung bei 18° 4,98 (Perkin[58]).

Die spez. Wärme der Lösungen ist nach Marignac[201]):

1 Mol H_2SO_4 in	50	100	200 Mol H_2O
Spez. Wärme zw. 19 u. 51°	0,8789	0,9330	0,9633

Siehe ferner Thomsen[415, 788]), Winkelmann[783]) und Tammann.[437])

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers bei 100° in Lösungen (g Gramm des Salzes in 100 g Wasser) des Sulfats hat Tammann[136]) bestimmt:

g	5,18	10,07	20,53	30,95	43,53	55,17	61,79	79,05
mm Hg	8,4	18,0	36,6	54,4	75,9	97,1	109,1	141,0

Dampfdruckerniedrigung bei wechselnder Temperatur und Konzentration (Tammann[137])):

p_{H_2O}	35,6	66,0	102,0	155,3	204,3 mm Hg
13,93 g/100 g H_2O	1,0	—	3,2	5,0	6,7 mm Hg
32,89 g	2,7	5,3	8,1	12,7	17,0 „ „
33,20 g	2,9	5,4	8,0	12,6	17,1 „ „
40,91 g	3,5	6,1	10,3	16,2	20,9 „ „
p_{H_2O}	305,3	402,0	482,7	589,6	762,3 mm Hg
13,93 g	9,9	14,1	14,5	19,9	24,3 mm Hg
32,89 g	24,1	32,0	37,0	46,4	57,5 „ „
33,20 g	23,9	32,2	36,6	45,4	57,6 „ „
40,91 g	30,4	39,8	46,2	58,0	70,8 „ „

(vgl. S. 258); s. ferner Raoult[140])

Die Siedepunkte verschieden konzentrierter Lösungen sind nach Gerlach[438]):

g Salz in 100 g H_2O	15,4	30,1	44,2	58,0	85,5	112,6	**115,3**
Temp.	101	102	103	104	106	108	**108,2**

Im Punkte 108,2 ist festes $(NH_4)_2SO_4$ Bodenkörper s. ferner S. M. Johnston.[784])

Die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der folgenden Tabelle sind von Jones und Carroll[439]) ermittelt. Neben den Bestimmungen in reinem Wasser sind solche in H_2O_2-haltigem Wasser ausgeführt. Die Depressionswerte sind in letzterem Falle kleiner, was vermutlich in einer Addition von H_2O_2 an das gelöste Ammoniumsulfat seine Erklärung findet.

Molekulare Gefrierpunktserniedrigungen von Ammoniumsulfat.

Konz. Mol/l	in Wasser	4,108 % H_2O_2	3,23 % H_2O_2
1,00	3,761°	3,203	3,203
0,50	3,868	3,268	3,330
0,25	4,104	3,428	3,484
0,20	4,145	—	—
0,125	—	3,560	3,632
0,10	4,370	—	—
0,0625	—	3,728	3,792

Weitere Messungen:

g $(NH_4)_2SO_4$/100 g H_2O	Gefr.-Punkt	Mol/100 g H_2O	Mol.-Ern.
8,322	$-2,265^0$	0,6295	$3,60^0$ [151])
11,85	$-3,32$.	0,8964	3,70 [440])

Siehe auch Jones und Mackay[441]), de Coppet.[94]) Der kryohydratische Punkt liegt nach de Coppet[95]) bei $-19,05^0$; die Lösung enthält 62,29 Salz auf 100 g H_2O. Ähnliche Werte finden Rüdorff[442]) und Guthrie.[97])

Für die elektrische Äquivalentleitfähigkeit Λ der Lösungen gibt Kohlrausch[443]) folgende Tabelle:

$t = 18^0$.

%	g Äq./l	d_4^{15}	$10^4 . \varkappa_{18}$	Λ	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
5	0,778	1,0292	552	71,0	0,0215
10	1,601	1,0581	1010	63,1	203
20	3,377	1,1160	1779	52,7	193
30	5,322	1,1730	2292	43,1	191
31	5,528	1,1787	2321	42,0	191

Bestimmungen bei 18^0 hat außerdem Klein[444]) ausgeführt. Bei 25^0 fanden Jones und Caldwell[445]) folgende Molekularleitfähigkeiten:

v	Λ	v	Λ
0,8751	124,7	87,51	235,3
1,75	143,6	175,0	248,3
3,50	161,2	350,0	260,9
8,751	182,2	875,1	269,5
17,50	198,5	1750,0	275,1
35,0	215,0		

Siehe auch die historisch interessanten Messungen von Arrhenius[248]) und Long.[132])

Die Beeinflussung der Leitfähigkeit in wäßriger Lösung durch Zusatz geringer Mengen von Nichtleitern ist von Arrhenius[203]) einer quantitativen Untersuchung unterzogen worden. Vgl. diesbezgl. beim Chlorid S. 264. Der Wert des Koeffizienten $\alpha \cdot 10^3$ ist bei 25^0 für die $^1/_{40}$ Mol n-Lösung:

Methylalkohol	18,5	Äther	21,2
Äthylalkohol	24,9	Aceton	17,1
Isopropylalkohol	26,7		

Der Dissoziationszustand des Ammoniumsulfats in wäßriger Lösung ist aus den vorliegenden Daten, soweit es sich um etwas konzentriertere Lösungen handelt, nicht exakt festzustellen. Jedenfalls erfolgt die Dissoziation stufenweise nach

$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow NH_4SO_4' + NH_4^{\cdot}$$
$$NH_4SO_4' \longrightarrow SO_4'' + NH_4^{\cdot},$$

so daß für höhere Konzentrationen, d. h. solange die erste Dissoziation noch nicht vollständig ist, wenig ausgesagt werden kann. Arrhenius[150]) berechnet für die 1 Mol Lösung den Wert des van't Hoffschen Faktors i für ternäre Dissoziation aus der Gefrierpunktserniedrigung zu 2,00, aus der Leitfähigkeit zu 2,17. Es ist also nicht wahrscheinlich, daß bei dieser Konzentration die erste Dissoziation schon vollständig ist.

Köppe hat die Hämatokritmethode zur Bestimmung des osmotischen Druckes und Berechnung von i angewandt, und fand ebenfalls für 1 n-Lösung i = 2,00. Siehe ferner Tammanns[447]) osmotische Untersuchungen.

Die elektrolytische Zersetzungsspannung der 1 Mol Lösung an Pt-Elektroden ist nach Le Blanc[6]) 2,11 Volt und ist etwa 0,1 Volt kleiner als die des K- und Na-Salzes.

Die Hydrolyse der Ammoniumsulfatlösungen ist bei gewöhnlicher Temperatur nur gering, doch tritt bereits beim Erwärmen saure Reaktion ein. Naumann und Rücker[18]) berechnen den prozentischen Hydrolysengrad der 2 Mol n-Lösung zu 0,191, der 1 n-Lösung zu 0,23 beim Siedepunkt. Jedenfalls ist die hydrolytische Spaltung erheblicher als die des Chlorids und Bromids, und es ist daher die Titration von NH_3 mit HCl der mit H_2SO_4 vorzuziehen.

Chemisches Verhalten. Ammoniumsulfat wird in Lösung durch KNO_2 und Essigsäure (letztere dürfte wohl nur beschleunigend wirken) sowohl in der Wärme wie in der Kälte unter Freimachung des sämtlichen Stickstoffs entsprechend der Selbstzersetzung des Ammoniumnitrits zerlegt.[448]) Erhitzt man eine schwefelsaure Lösung des Ammoniumsulfats in Gegenwart von Platinschwamm, so tritt nach Delépine[450]) Entwicklung von SO_2 und N_2 ein. Ist genügend $(NH_4)_2SO_4$ zugegen, so tritt kein Verlust an Pt ein. Delépine glaubt, daß die Reaktion in folgenden beiden Stufen verläuft:

$$4H_2SO_4 + Pt = Pt(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O$$
$$3Pt(SO_4)_2 + 2(NH_4)_2SO_4 = 2N_2 + 3Pt + 8H_2SO_4$$

$NH_4^{\cdot}$-Ion ist also imstande, Sulfat zu Sulfit zu reduzieren und Pt katalysiert diese sonst unmerkliche Reaktion.

Durch Zusatz von Ammoniumsulfat werden einige Eiweißkörper aus ihren Lösungen abgeschieden.[451]) Da es auf verschiedene Eiweißstoffe bei verschiedenen Minimalkonzentrationen wirkt, ist es zur fraktionierten Fällung und Trennung dieser Kolloide empfohlen worden.[452])

Nach Crismer[453]) werden auch viele kristalloide Stoffe sowie organische Verbindungen aus wäßriger Lösung durch Ammoniumsulfatzusatz ausgeschieden. Die Löslichkeit für Äther, Äthylacetat usw. wird fast aufgehoben. Diese Entmischungserscheinungen sind im Falle des Äthylalkohols von Bodländer[454]) genauer untersucht worden. Die Löslichkeit von $(NH_4)_2SO_4$ in Wasser wird durch Alkoholzusatz herabgesetzt. Schließlich tritt, wenn der Alkoholzusatz einen gewissen Prozentsatz überschritten hat, beim Sättigen mit $(NH_4)_2SO_4$ die Bildung zweier Phasen ein, die eine enthält wenig Salz und viel Alkohol mit wenig Wasser, die andere viel Salz, viel Wasser, wenig Alkohol. Bei höherem Alkoholzusatz tritt das gleiche ein, die beiden Phasen behalten je eine konstante Zusammensetzung, nur ist die absolute Menge der neuen Phase jetzt größer; schließlich bleibt bei Überschreitung eines gewissen höheren Alkoholprozentsatzes die Bildung der alkoholärmeren Phase aus, und nunmehr fällt die Salzlöslichkeit mit zunehmendem Alkoholgehalt kontinuierlich gegen Null. Die Schichtenbildung tritt nach Angaben Bodländers, die zur ersten Orientierung dienen sollen, ein, wenn 160, 140 und 120 ccm gesättigter Salzlösung mit bezw. 40, 60 und 80 ccm Alkohol versetzt werden. Genauere Einsicht ermöglicht die folgende Löslichkeitstabelle:

t = 15°

	Wasserreiche Schicht				Alkoholreiche Schicht			
	d_{15}^{15}	100 ccm Lösung enthalten			d_{15}^{15}	100 ccm Lösung enthalten		
		g Alk.	g Wasser	g Salz		g Alk.	g Wasser	g Salz
	1,2440	—	71,43	52,97				
	1,1775	8,85	68,20	40,64				
2 Schichten	1,1661	10,62	67,70	38,29	0,9530	41,37	48,47	5,45
2 Schichten	1,1655	11,29	67,34	37,92	0,9532	41,97	47,17	5,19
2 Schichten	1,1735	11,42	66,54	39,39	0,9512	44,20	45,95	4,97
					0,9440	44,27	45,61	4,51
					0,9098	52,64	30,78	1,56
					0,8750	62,61	24,60	0,30
					0,8549	67,04	18,36	0,09
					0,8308	77,55	5,53	0,0

Bei den 3 Versuchen, in denen Schichtenbildung und somit vollständiges Gleichgewicht (4 Phasen, 3 Komponenten) eintrat, sollte eigentlich die Zusammensetzung der einzelnen Phasen nicht variieren; vermutlich ist der Grund der Abweichungen in einer Inkonstanz der Temperatur zu suchen. Vgl. auch Traube und Neuberg.[455])

Ammoniumhydrosulfat, NH_4HSO_4, saures, primäres Sulfat, Bisulfat, wurde von Marignac[456]) aus der heißgesättigten Lösung des Sulfats in konzentrierter H_2SO_4 in rhombischen Primen erhalten, die etwas zerfließlich sind und sich nach Link[457]) in 1 Teil Wasser lösen. Auch als Zersetzungsprodukt des neutralen Salzes entsteht es. Spezifisches Gewicht nach Schiff[458]): 1,787, nach Goßner[461]) 1,815.

Das Molekularvolum des gelösten sauren Sulfats ($^{15}/_{15}$) ist in seiner 66,67prozentigen Lösung 62,1 (Traube[4])).

Die Molekularrotation seiner konzentrierten Lösung ist nach Perkin[58]) 3,455.

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers bei 100° in Lösungen (g Gramm Salz in 100 g Wasser) des sauren Sulfats hat Tammann[136]) bestimmt:

g	9,30	18,27	28,11	40,08	54,81	100,47	141,28
mm	18,6	36,9	57,2	82,6	112,6	196,5	257,5

Die Lösungswärme eines Mols ist nach Thomsen[459]):

in	10	200	800	Mol H_2O
	—0,81	—0,02	+0,55	Cal.

Die Löslichkeit in absolutem Alkohol ist sehr gering (Gerhardt[460])).

Ammonium- und Kaliumbisulfat sind nach Goßner[461]) ein isotrimorphes Salzpaar. Es sind drei Reihen von isomorphen Mischungen darzustellen, Mischungen vom Typus $KHSO_4$, dann folgt bei Zunahme des NH_4-Gehalts eine monokline Mischungsreihe, schließlich Mischungen vom Typus NH_4HSO_4.

Triammoniummonohydrosulfat, $NH_4HSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$, wird von Mitscherlich[462]) und Marignac[456]) beschrieben. Es soll aus der Lösung des neutralen Salzes durch Zusatz von 1 Mol H_2SO_4 entstehen, doch erhielt Schiff[458]) auf diesem Wege nur das primäre Salz. Auch Johnson und Chittenden[463]) bestreiten die Existenz dieses Salzes.

Doppelsulfate. Lithiumammoniumsulfat, $LiNH_4SO_4$, bildet nach Wyrouboff[465]) rhombische, pseudohexagonale Kristalle mit positiver Doppelbrechung. Es ist nicht isomorph mit $KLiSO_4$, vielleicht aber isodimorph.[466]) Die Löslichkeit des Doppelsalzes ist bei —10° 35,25 Proz., bei 70° 36,18

Proz., also nahezu konstant (Schreinemakers und Cochenet[467])). Die an $LiNH_4SO_4$ gesättigte Lösung kann sowohl mit festem Li_2SO_4 wie mit $(NH_4)_2SO_4$ im Gleichgewicht sein. Bei 30° enthält die am Doppelzalz und Li_2SO_4 gesättigte Lösung 12,43 Proz. NH_4- und 21,86 Proz. Li-Salz, die an Doppelsalz und $(NH_4)_2SO_4$ gesättigte Lösung 39,46 Proz. NH_4- und 6,50 Proz. Li-Sulfat. Setzt man zu einer an $(NH_4)_2SO_4$ gesättigten Lösung festes $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ zu, so finden nacheinander folgende Ausfällungen statt:

1) $(NH_4)_2SO_4$; 2) $(NH_4)_2SO_4$ und $LiNH_4SO_4$; 3) $LiNH_4SO_4$; 4) $LiNH_4SO_4$ und Li_2SO_4; 5) Li_2SO_4 und $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

Während bei Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zu Alkohol-Wassermischungen Schichtenbildung eintreten kann, ist dies nach Schreinemakers und Bornwater[468]) beim Lithiumdoppelsalz ebensowenig wie bei Li_2SO_4 der Fall.

Natriumammoniumsulfat, $NaNH_4SO_4$, kristallisiert im allgemeinen mit $2H_2O$ in rhombischen Kristallen aus der wäßrigen Lösung seiner Komponenten aus (Schiff[469]), Mitscherlich[470]), Retgers[466])). Es verliert jedoch über H_2SO_4 sein Kristallwasser und kann auch aus der gesättigten Lösung oberhalb 50° wasserfrei in lebhaft polarisierenden kurzen Säulchen mit pyramidaler Endigung ausfallen.[466]) Weitere kristallographische Untersuchungen des Hydrats siehe Lang[471]), Reinsch.[472]) Spezifisches Gewicht 1,63, Löslichkeit bei 15° in 100 g Wasser 46,6.[469])

Angaben über K—NH_4-Doppelsulfate sind nach dem S. 291 Gesagten irrtümlich. Die Mischbarkeit von K- und NH_4-Sulfat ist vollkommen, mit stetiger Änderung der physikalischen Konstanten. Trotzdem finden sich in der älteren Literatur Angaben über neutrale und saure Doppelsulfate, die sogar natürlich vorkommen sollen: Zöller[473]), Wibel[474]), Link[457]), Schiff.[458]) In allen diesen Fällen handelt es sich nur um Mischkristalle, wie auch bereits die sehr komplizierten stöchiometrischen Verhältnisse verraten.

Calciumammoniumsulfat, $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot H_2O$, Ammoniumsyngenit, ensteht nach Ditte[475]) beim Eintragen von Gips in gesättigte Ammoniumsulfatlösung. Sullivan[476]) fand, daß die Löslichkeit von Gips in $(NH_4)_2SO_4$-Lösung bei 25° mit wachsendem $(NH_4)_2SO_4$-Gehalt ein Minimum durchläuft, was für eine schwache Komplexbildung in konzentrierteren Lösungen spricht; festes Doppelsalz kristallisierte jedoch bei dieser Temperatur nicht aus. Siehe auch Cohn.[285]) Auch Bell und Taber[113]) konnten bei 25° kein Doppelsalz erhalten. Sie stellten die analoge Löslichkeitskurve für 50° fest. Sie besteht aus drei sich schneidenden Teilen, die den Bodenkörpern $CaSO_4$, Doppelsalz und $(NH_4)_2SO_4$ entsprechen. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ist jedoch nach diesen Autoren $CaSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$.

Nach J. D'Ans[790]) kann man jedoch das Doppelsalz auch bei 25° erhalten, wenn man eine fast gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ einige Tage über Gips stehen läßt. Die Bildung des Salzes scheint also bei dieser Temperatur nur sehr langsam zu erfolgen. Nach D'Ans kristallisiert das Salz nur mit $1H_2O$. Aus der Zusammensetzung der mit festem Doppelsalz und Gips im Gleichgewicht befindlichen Lösung bei 25° und 50° und den Löslichkeiten von reinem $(NH_4)_2SO_4$ bei diesen Temperaturen zieht D'Ans den

	Mol $(NH_4)_2SO_4$/1000 g Lös.	Mol $CaSO_4$/1000 g Lös.	Mol $(NH_4)_2SO_4$ Einzellöslichkeit
25°	2,063	0,0298	3,281
50°	2,629	0,0328	3,426

Schluß, daß Ammoniumsyngenit erst unter 0^0 einen Umwandlungspunkt haben kann.

$(NH_4)_2SO_4 \cdot 5CaSO_4 \cdot H_2O$ und $(NH_4)_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ sind ebenfalls von J. D'Ans[791]) dargestellt worden.

Kaliumcalciumammoniumsulfat, $CaSO_4 \cdot KNH_4SO_4 \cdot H_2O$, wird nach Faßbender[286]) beim Eintragen von Kaliumsulfat in eine mit Gips gesättigte Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ oder bei der Digestion von Gips mit ammoniakalischen Lösungen von K_2SO_4 erhalten.

Ammoniumpyrosulfat, $(NH_4)_2S_2O_7$. Übergießt man $(NH_4)_2SO_4$ mit flüssigem SO_3, so bildet sich unter starker Erwärmung das Pyrosulfat als amorphe, durchscheinende Masse. Es schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt dann kristallinisch. Es zerfließt leicht; aus der entstehenden Lösung kristallisiert Hydrosulfat aus (Schulze[478])).

Ammoniumoktosulfat, $(NH_4)_2O \cdot 8SO_3$, wird von Weber[479]) als kristallisiertes Salz angegeben, doch handelt es sich vielleicht nur um eine Mischung von festem SO_3 und $(NH_4)_2SO_4$.

Ammoniumthiosulfat, $(NH_4)_2S_2O_3$, fälschlich auch Ammoniumhyposulfit genannt, wird nach Rammelsberg[480]) durch doppelte Umsetzung von Ca-Thiosulfat und NH_4-Carbonat in Lösung dargestellt. Beim Eindampfen entstehen zerfließliche Nadeln oder rhombische Tafeln der Zusammensetzung $3(NH_4)_2S_2O_3 \cdot H_2O$. Arppe[481]) erhielt es dagegen in wasserfreien Schuppen als Nebenprodukt bei der Darstellung von p-Nitranilin durch Einleiten von H_2S in eine alkoholische, NH_3-gesättigte Lösung von Dinitrobenzol. Auch Fock und Klüß[482]) erhielten wasserfreie Kristalle aus Lösungen des Salzes, die durch Behandeln der Sulfidlösung mit SO_2 dargestellt waren. Ammoniumthiosulfat bildet sich auch durch Oxydation des Sulfids (s. d.), oder bei Einwirkung von $(NH_4)_2SO_4$ auf Ammoniumpolysulfide oder von NH_3 auf SO_3[484]), von NH_3 auf S[485]) und schließlich auch im Claus Kiln bei Gegenwart von H_2S und Sauerstoff[385]). Nach Fock und Klüß sowie nach Wyrouboff[483]) sind die Kristalle monoklin; $a:b:c = 1{,}5717:1:1{,}3500$, $ac = 85^0\ 25'$.

Ammoniumthiosulfat zersetzt sich nach Divers und Ogawa[386]) bei etwa 150^0 fast völlig; es hinterläßt einen Rückstand von Schwefel und ein Sublimat von NH_4-Sulfit; außerdem bilden sich NH_3 und H_2S, vielleicht auch etwas Trithionat. Nach Spring[484]) sublimiert das trockne Thiosulfat jedoch unzersetzt.

Die Vorgänge bei der Elektrolyse einer wäßrigen Lösung des Thiosulfats hat Pierron[486]) näher untersucht. An der Anode entstehen Schwefel, SO_2, Schwefelsäure, Trithionsäure und Tetrathionsäure, an der Kathode Ammoniumsulfid.

Ammoniumthiosulfat findet in der Jodometrie Verwendung.

Kaliumammoniumthiosulfat, $KNH_4S_2O_3$, erhielten Fock und Klüß[487]) in tafelförmigen monoklinen Kristallen aus der Lösung der Komponenten. Aus der Umsetzung dieser Verbindung mit Äthylbromid, bei der Kaliumäthylthiosulfat, $SO_2<^{SC_2H_5}_{OK}$, entsteht, folgern Fock und Klüß die Konstitutionsformel $SO_2<^{SNH_4}_{OK}$, welche die Existenz einer isomeren Verbindung möglich macht. Doch konnte eine solche trotz mehrerer Versuche nicht erhalten werden.

Ammoniumdithionat, $(NH_4)_2S_2O_6$ (Heeren[488]), nach Klüß[489]) mit $^1/_2\,H_2O$, entsteht in wäßriger Lösung durch doppelte Umsetzung von Ba-Dithionat und NH_4-Sulfat. Bei der Neutralisation von wäßrigem NH_3 mit Dithionsäure findet eine Volumkontraktion statt.[115]) Beim Eindampfen der Lösung scheiden sich haarförmige monosymmetrische Kristalle ab, die kühlenden Geschmack besitzen. Bei ihrem Erhitzen wird erst H_2O und SO_2 abgespalten, dann erfolgt Zersetzung des gebildeten Ammoniumsulfats (Heeren[488])). In 1 Teil Wasser lösen sich bei 16° 1,27 Teile. Die Auflösung ist mit starker Wärmeabsorption verbunden. Die Dampfdruckerniedrigung von Lösungen des Salzes bei 100° ist von Tammann[136]) bestimmt worden:

Mol/1000 g H_2O	0,5	1	2	3	4
mm Hg	13,2	28,2	59,0	91,0	120,0

Ammoniumdithionat-Chlorammonium, $(NH_4)_2S_2O_6 \cdot NH_4Cl$ scheide sich aus einer äquivalenten Lösung der Einzelsalze nach Fock und Klüß[490]) in rhombischen Kristallen ab; a:b:c = 0,9827:1 0,9012.

Ammoniumtrithionat, $(NH_4)_2S_3O_6$, wird von Divers und Ogawa[386]) als ein sehr zerfließliches und unbeständiges Salz beschrieben. Es wurde aus seiner wäßrigen Lösung dargestellt, welche man durch Versetzen von Kaliumtrithionat mit Kieselfluorwasserstoffsäure, NH_3 und Alkohol erhielt.

Ammoniumpersulfat, $(NH_4)_2S_2O_8$, wird durch Elektrolyse (mit Diaphragma) einer gesättigten $(NH_4)_2SO_4$-Lösung in verdünnter H_2SO_4 durch anodische Oxydation (Berthelot[491]), Elbs[492])) dargestellt; bezüglich der technischen Darstellung ohne Diaphragma siehe Müller und Friedberger.[493]) Das Salz kristallisiert nach Fock[494]) monoklin. Es ist isomer mit Hydroxylamindithionat, $(NH_3O)_2H_2S_2O_6$.[495]) Nach Marshall[496]) lösen 100 Teile Wasser bei 0° 58 Teile Salz. Es ist das löslichste aller Persulfate, und Ammoniumsulfat bildet aus diesem Grunde das geeignetste Ausgangsmaterial für die Persulfatdarstellung.[502])

Daß das Salz in der Tat vom ternären Typus $2\,NH_4^{\cdot}$, S_2O_8'' ist, konnte Moeller[497]) durch Gefrierpunkts- und Leitfähigkeitsmessungen an der wäßrigen Lösung zeigen.

	Dichte der Lös.	Lösung g Salz	Lösung g Wasser	Gefrierpunkts-erniedrigung Δ	Berechnetes Molekulargew.
I	1,00420	1,4131	150,7575	0,205	86,41
II	1,00439	1,1850	129,8786	0,203	84,94
III	1,001724	0,4220	129,9597	0,073	84,07
IV	1,00378	0,9588	130,1345	0,161	86,49

Unter Annahme einer vollständigen ternären Dissoziation würde das scheinbare Molekulargewicht 76 sein. Für das Äquivalentleitvermögen fand Moeller bei 25°:

	I	II	III	IV
v	12,225	12,559	15,528	35,16
Λ	109,41	112,40	117,66	120,94

Für den van't Hoffschen Faktor i folgt aus den beiden Messungsreihen:

	I	II	III	IV
i_Δ	2,652	2,6966	2,716	2,6454
i_Λ	2,501	2,5410	2,659	2,6130

Über die maßanalytische Bestimmung des Salzes mit Titantrichlorid siehe Knecht und Hibbert.[498])

Beim Zusatz von Ag·-Ionen zersetzt sich die Lösung des Salzes in Sulfat, Schwefelsäure und Salpetersäure. Der Geschwindigkeitsablauf ist nach Messungen von Marshall und Inglis[501]) der einer monomolekularen Reaktion, was nur durch Annahme von Zwischenreaktionen (Bildung von Ag_2O_2) erklärt werden kann.

Die Umsetzungen des Salzes mit verschiedenen Stoffen werden durch Ag·-Ionen katalytisch beeinflußt.[499]) Setzt man zu einer H_2SO_4-haltigen Lösung des Persulfats Ag·-Ionen, so entsteht zuerst eine schwarzbraune Färbung von Ag_2O_2, doch verschwindet diese allmählich und es wird innerhalb einiger Tage ohne jeden Verlust an aktivem O des Persulfats quantitativ Salpetersäure aus Ammoniumion gebildet nach der Gleichung[503]):

$$8(NH_4)_2S_2O_8 + 6H_2O = 7(NH_4)_2SO_4 + 9H_2SO_4 + 2HNO_3 .$$

Metalloxyde werden entweder unter NH_3-Entwicklung in Persulfate oder in Peroxyde oder Sesquioxyde übergeführt.[500])

Thermochemie (Berthelot[491])):

Lösungswärme bei 10,5°, 1 Teil in 125 Teilen H_2O: $-9{,}7$ Cal.

Neutralisationswärme in Lösung (1/2 Mol): 12,4 Cal.

$$(NH_4)_2S_2O_8 \cdot 400\,aq + H_2O = H_2SO_4\,aq + (NH_4)_2SO_4aq + O + 37{,}1\ \text{Cal.}$$

Ammoniumselenite. Das neutrale Salz, $(NH_4)_2SeO_3$, erhält man nach Muspratt[504]) durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von seleniger Säure mit NH_3 oder auch aus wäßriger Lösung beim Eindunsten in glänzenden vierseitigen Säulen oder Tafeln. Beim Erhitzen des Salzes wird das Selen reduziert und es entsteht u. a. Stickstoff. Die Einwirkung von NH_3 auf feste H_2SeO_3 ist so heftig, daß infolge der Erwärmung Selen ausgeschieden wird. In Äther ist das Salz nicht merklich löslich. Beim Auflösen von 1 Mol = m Gramm Salz in (2000 — m) g Wasser findet nach Ostwald[83]) eine Volumzunahme der Flüssigkeit um 28,4 ccm bei 20° statt.

Nach Berzelius existieren auch das Bi- und Tetraselenit.

Ammoniumselenate. Das neutrale Salz, $(NH_4)_2SeO_4$, läßt sich aus neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung auskristallisieren. Die Kristallform bestimmte v. Lang[471]) als rhombisch, Topsoë[505]) als monoklin. Rammelsberg[506]) glaubte daher, daß Ammoniumselenat dimorph sei. Doch konnte Retgers[507]) stets nur die von Topsoë beschriebenen Kristalle erhalten, und Tutton fand neuerdings, daß die von v. Lang untersuchten Kristalle sulfathaltig waren. Da $(NH_4)_2SO_4$ und $(NH_4)_2SeO_4$ rhombische Mischkristalle bilden, so ist das Resultat v. Langs[788]) erklärlich. Nach Topsoë ist a:b:c = 1,758:1:1,206, $\beta = 77°\ 41'$. Das Salz ist nicht isomorph, sondern isodimorph mit K_2SeO_4, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$. 100 Teile Wasser lösen nach Tutton[788]) bei 7° 117 Teile, bei 59° 164 Teile, bei 100° 197 Teile Salz. Bei mäßigem Erwärmen geht das Salz in das Hydroselenat NH_4HSeO_4 über[508]); spezifisches Gewicht nach Topsoë: 2,162.

Natriumammoniumselenat, $NaNH_4SeO_4$, wahrscheinlich mit $2H_2O$, kristallisiert nach Retgers[507]) in dicken, reich fazettierten rhombischen Säulen aus der Lösung der Einzelsalze aus. Es zeigt lebhafte Doppelbrechung.

Ammoniumselenatmonojodat, $2(NH_4)_2O \cdot 2SeO_3 \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$, vierseitige luftbeständige Prismen, die durch Wasser zerlegt werden (Weinland und Barttlingck[509])).

Ammoniumselenattrijodat, $2(NH_4)_2O \cdot 2SeO_3 \cdot 3J_2O_5 \cdot 5H_2O$, farblose, flächenreiche Kristalle.[509])

Ammoniumselenatmonophosphat, $2(NH_4)_2O \cdot 2SeO_3 \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$, rhombische Blättchen.[509])

Ammoniumselenatmonoarsenat, $2(NH_4)_2O \cdot 2SeO_3 \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$, ähnlich dem vorigen Salz.[509])

Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 (M.-G. = 64,05. Kleine Mengen dieses Salzes bilden sich häufig durch Oxydation Stickstoff enthaltender Stoffe, insbesondere des Ammoniaks, an der Luft, ein Vorgang, der durch Katalysatoren, wie Eisenoxyd, Platin usw., stark beschleunigt wird.[510]) Bei der Verbrennung der meisten organischen Produkte, wie Holzkohle, Leuchtgas usw., bildet sich etwas NH_4NO_2. Die Oxydation des freien Luftstickstoffs tritt im allgemeinen nicht ins Spiel; nur durch momentane hohe Erhitzungen, wie sie z. B. elektrische Entladungen[531]), Gewittererscheinungen usw. bewirken, entstehen in der Luft kleine Mengen von salpetriger Säure, die dann zur Ammoniumnitritbildung führen können. Losanitsch und Jovitschitsch[287]) erhielten aus H_2O und N_2O durch dunkle elektrische Entladung NH_4NO_2. Man hat die Zahl der Bedingungen, unter denen Ammoniumnitrit in merklichem Maße entsteht, eine Zeitlang bei weitem überschätzt. So sollten sogar bei der Verdampfung des Wassers in Luft nachweisbare Mengen entstehen:

$$2H_2O + N_2 \longrightarrow NH_4NO_2 ,$$

was sich jedoch als irrtümlich erwiesen hat. An dieser Stelle kann nur auf die Literatur dieses Gegenstandes verwiesen werden.[511 bis 527]) Immerhin gibt es Fälle, in denen eine direkte Oxydation des Luftstickstoffs nachgewiesen zu sein scheint. Löw[528]) brachte Platinmohr in Natronlauge und beobachtete Bildung von NH_3 und Nitrit, die aus dem im Platin verdichteten N_2 und O_2 entstanden sein sollen. Auch beim Verbrennen von reinem Wasserstoffgas in Luft tritt Bildung von NH_4NO_2 ein.[529]) Hodgkinson und Lowndes[530]) zeigten, daß bei der Verbrennung von starker NH_3-Lösung in reinem O_2 u. a. Ammoniumnitrit entsteht.

Für die Darstellung des Salzes werden folgende Methoden angegeben: Berzelius[532]) erhielt das Salz durch Umsetzung von Bleinitrit und Ammoniumsulfat beim Verdunsten der Lösung im trocknen Luftstrom als undeutlich kristallisierte Masse. Millon[533]) leitete die bei der Zersetzung von Bleinitrat entstehenden Stickoxyde in NH_3-Lösung und trennte das so gebildete NH_4-Nitrit durch fraktionierte Kristallisation. Ein nitratfreies Salz dürfte auf diesem Wege kaum entstehen. Eine Methode zur Darstellung konzentrierter Lösungen stammt von O. L. Erdmann[534]), hat aber, da sie von Sörensen (s. u.) weiter ausgeführt worden ist, nur historisches Interesse. Berthelot[535]) benutzte die Umsetzung von NH_4-Sulfat mit Bariumnitrit, erhielt aber beim langsamen Eindampfen im Vakuum über Kalk nur eine Ausbeute von 30 bis 40 Proz. der theoretischen. Derselbe stellte kleine Mengen des Salzes aus NO, Sauerstoff und Ammoniak dar:

$$2NO + O + 2NH_3 = 2N_2 + 3H_2O$$

und

$$2NO + O + 2NH_3 + H_2O = 2NH_4NO_2 .$$

Warren[536]) leitete ein Gemenge von Luft und NH_3-Gas durch ein erwärmtes Rohr über platinierten Asbest; es bildeten sich dichte Wolken von Ammoniumnitrit. Sörensen[537]), der auch eine Zusammenstellung der älteren

Methoden gibt, arbeitete folgende Methode aus: Stickoxyde werden auf 200 g pulverförmiges Ammoniumcarbonat geleitet, bis die ganze Masse halbflüssig ist. Dann werden 200 ccm absoluter Alkohol zugesetzt, man schüttelt mehrfach um und filtriert nach ca. einer Stunde. Nach dem Waschen mit 100 ccm Alkohol erhält man ein Filtrat, das hauptsächlich aus Nitrit besteht. Aus der in Eiswasser gekühlten Lösung wird das Nitrit durch Ätherzusatz abgeschieden. Die zweite Reinigung erfolgt durch abermaliges Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther, Dekantieren usw. Zum Schluß wird noch mit Äther gewaschen, und die letzten Spuren desselben werden beseitigt, indem man die Substanz kurze Zeit über H_2SO_4 stellt. Man bekommt so ziemlich leicht ein Produkt, das 91—94 Proz. Nitrit enthält, doch kann man durch ein weiteres Reinigungsverfahren ein Produkt von 99—99,5 Proz. gewinnen. Biltz und Gahl[538]) benutzten eine auf ähnlichen Prinzipien beruhende Darstellungsmethode, wandten jedoch Ammoniumsulfat und Natriumnitrit in alkoholisch-wäßriger Lösung als Ausgangsstoffe an.

Das feste Salz bildet im allgemeinen eine undeutlich kristallinische Masse; bei langsamer Ausscheidung kann man federförmige Nadeln erhalten, z. B. wenn man eine alkoholische Lösung mit Äther fällt und zum Filtrat noch etwas Äther setzt und stehen läßt. Es ist fast farblos, zeigt nur einen Stich ins Gelbliche, der, wie Sörensen meint, vielleicht von geringen Unreinheiten herrührt. Nach Untersuchungen von Divers[288]) an den Alkalinitriten ist es aber wahrscheinlich, daß dies die Eigenfarbe ist. An der Luft zerfließt es leicht, ist äußerst wasser- und alkohollöslich, kann aber aus letzterer Lösung durch Äther, Chloroform oder Essigester ausgefällt werden; in käuflichem Methylalkohol ist es ziemlich leicht löslich.[537]) Seine Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Berthelot[539]) 64,8 Cal.

Neutralisationswärme: $^1/_2 N_2O_3 aq + NH_3 aq = NH_4NO_2 + 9{,}1$ Cal.

Die Lösungswärme in der 120fachen Menge Wasser ist —4,8 Cal.[540])

Ammoniumnitrit zersetzt sich sowohl in trocknem, wie in gelöstem Zustande leicht in Wasser und freien Stickstoff.

$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O\,.$$

Über die Zersetzung des festen Salzes liegen einige Beobachtungen von Berthelot[540]) sowie aus neuerer Zeit von Sörensen vor. Ersterer beobachtete, daß die Zersetzung bei 60—70° und leicht explosionsartig erfolgt. Nach Sörensen geht die Reaktion rascher vor sich, wenn die Substanz schwach sauer ist. Setzt man dagegen ein Körnchen Ammoniumcarbonat zu, so tritt die Reaktion nicht plötzlich ein, sondern beginnt erst mit einer mäßigen Gasentwicklung, die rascher und rascher wird, bis die ziemlich starke Schlußreaktion eintritt. Sörensen wandte je $^1/_4$ g Nitrit an und fand folgende Zeiten, die zur völligen Zersetzung erforderlich waren:

Temp.	Ammoniumnitrit allein	Mit etwas NH_4-Carbonat	Mit etwas Weinsäure
85—90°	$1^3/_4$ Min.	6 Min.	$^1/_2$ Min.
75—80°	2 „	12 „	$^3/_4$ „
65—70°	4 „	27 „	$1^1/_4$ „
55—60°	9 „	— „	$2^1/_4$ „
45—50°	— „	— „	$2^1/_2$ „
35—40°	— „	— „	14 „

Will man das Salz längerere Zeit aufbewahren, so muß man es unter alkoholfreiem Äther halten und das Gefäß mit einem paraffinierten Korken verschließen. Die Zersetzung ist dann selbst nach längerer Zeit nur minimal, und durch Waschen mit Äther kann man leicht wieder ein reines Präparat erhalten.

Die Zersetzung des Salzes in wäßriger Lösung ist der Gegenstand mehrerer eingehender Untersuchungen gewesen und hat zu einer Reihe von Diskussionen Veranlassung gegeben. Im folgenden soll ein kurzer Überblick über die betreffenden Arbeiten, im allgemeinen unter Beibehaltung der historischen Reihenfolge, gegeben werden.

Berzelius[532]) beobachtete, daß sich die wäßrige Lösung bei ca. 50° unter Stickstoffabgabe zersetzt; die Lösung bleibt dabei neutral. Die gleichen Beobachtungen machte Corenwinder.[541]) Millon[533]) bemerkte, daß die Zersetzung in saurer Lösung rascher als in neutraler erfolgt. Nach Bohlig[522]) bleibt die Zersetzung in sehr verdünnten Lösungen aus, so daß man diese einengen kann.

Angeli und Boeris[542]) kamen auf Grund der letzteren Beobachtung zu der Vermutung, daß die N_2-Entwicklung nur auf eine Zersetzung des undissoziierten Salzes, nicht aber auf eine Reaktion zwischen den Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_2' zurückzuführen sei. Da in sehr verdünnter Lösung fast nur die letzteren vorhanden sind, kann die Geschwindigkeit der Reaktion auf unmerkliche Beträge sinken. Um diese Ansicht zu stützen, drängten sie die Dissoziation durch gleichionige Zusätze, NH_4Cl oder $NaNO_2$, zurück und fanden, wie erwartet, eine Beschleunigung der Zersetzung. Wegscheider[543]) wies jedoch mit Recht darauf hin, daß auf diesem Wege eine Entscheidung der Frage nicht möglich ist. Denken wir uns z. B. 1 Mol NH_4NO_2 in V Liter Wasser gelöst, der Dissoziationsgrad sei α, nach Zusatz von β Ionen $NH_4^{\cdot}$ oder NO_2' auf α' zurückgedrängt, so ist unter Annahme der Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)V} = \frac{\alpha'(\alpha'+\beta)}{(1-\alpha')V}.$$

Es wächst also gleichzeitig mit dem Ionenprodukt (α^2, bzw. $\alpha'(\alpha'+\beta)$) auch die Menge des undissoziierten Salzes ($1-\alpha$, bzw. $1-\alpha'$), und es ist nicht zu entscheiden, ob die Zunahme jenes Produkts oder die Vermehrung des nicht ionisierten Salzes bei Zusatz eines gleichionigen Elektrolyten für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend ist. Zum gleichen Resultat gelangt man bei Benutzung jeder andern Zustandsgleichung, z. B. der Rudolphischen oder der von van't Hoff gegebenen.

Eine weitere, größere Untersuchung hat Arndt[544]) ausgeführt. Einen Überblick über die Geschwindigkeit der Gaßentwicklung in ihrer Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration an NH_4NO_2 gibt folgende Tabelle. 20 ccm der betreffenden Lösungen entwickeln in einer Minute die angegebene Zahl ccm N_2 von 20°, vorausgesetzt, daß sich die Lösung in ihrer Zusammensetzung nicht ändert.*)

*) Die Zahlen sind also nicht dv in der ersten Minute, sondern der Differentialquotient dv/dt für t = o.

Mol/l NH_4NO_2	60°	70°	75°	80°
0,6	0,37	1,11	1,96	3,2
0,55	0,30	0,83	1,40	2,23
0,5	0,24	0,61	1,00	1,56
0,45	—	0,45	0,70	1,09
0,4	—	0,31	0,49	0,74
0,35	—	—	0,32	0,48
0,3	—	—	0,20	0,28

Arndt konnte die Beobachtung von Angeli und Boeris bestätigen, daß Zusatz von Nitriten und Ammoniumsalzen die Geschwindigkeit der Zersetzung steigert. Indifferente Salze, d. h. solche, die kein NO_2'- oder $NH_4^{\cdot}$-Ion enthalten, rufen eine Verzögerung hervor. Diese kann man sich unabhängig von jeder Hypothese, ob NH_4NO_2 undissoziiert oder $NH_4^{\cdot}$ und $NO_2^{\cdot}$ die Zersetzung erleiden, so erklären, daß gewisse Beträge des Ammoniumnitrits zur Bildung von undissoziierten Salzen, z. B. bei KCl-Zusatz, zur Bildung von KNO_2 und NH_4Cl verbraucht werden. Ferner stellte Arndt, wie auch schon früher Millon, fest, daß Zusatz von $H^{\cdot}$-Ionen stark beschleunigend, Zusatz von NH_3 dagegen stark vezögernd wirkt. Dies führte ihn zu der Anschauung, daß die freie salpetrige Säure, die ja durch Hydrolyse stets in geringen Mengen zugegen ist, bei der Reaktion eine wichtige Rolle spielt. Durch NH_3-Zusatz wird die hydrolytisch abgespaltene HNO_2-Menge vermindert, durch $H^{\cdot}$-Ionen vermehrt. Arndt nimmt ferner an, daß die salpetrige Säure ihren oxydierenden Einfluß auf die undissoziierten NH_4NO_2-Moleküle, nicht aber auf $NH_4^{\cdot}$-Ion ausübt, und stützt diese Annahme damit, daß die Reaktion auch am festen Salze verlaufe. Nun ist (siehe Arndt[546]) entgegen einer irrtümlichen früheren Überlegung) die hydrolytisch abgespaltene HNO_2 proportional der Gesamtmenge des stark dissoziierten*) Ammoniumnitrits, da Base und Säure in diesem Falle beide schwach sind. Aus der HNO_2-Konstante $40 \cdot 10^{-5}$ und der NH_3-Konstante $2 \cdot 10^{-5}$ berechnet sich der Hydrolysengrad (25°) zu ca. $^1/_{800}$, d. h. 1,2 ‰; die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ist also, da NH_4NO_2 (undissoziiert) bei mäßigen Konzentrationsintervallen proportional der gesamten Menge ist:

$$dv/dt = k \cdot C_{\text{Ammoniumnitrit}} \cdot C_{HNO_2} = k_1 \cdot C^2_{\text{Ammoniumnitrit}},$$

wo v die abgeschiedene N_2-Menge ist. Bestimmt man also die Ordnung der Reaktion aus Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen, so soll sich dieselbe zu 2 ergeben. Arndt[546]) findet in der Tat 2,13—2,10.

Während Arndt noch mit seiner ersten Untersuchung beschäftigt war, suchte auch Blanchard[545]) unabhängig die Frage zu lösen, welches die geschwindigkeitsbestimmenden Einflüsse bei der Ammoniumnitritzersetzung seien. Blanchard stellte seine Lösungen stets aus Ammoniumsulfat oder -nitrat und Natriumnitrit her und gibt an, daß ein Zusatz von Neutralsalz ziemlich wirkungslos sei; dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen Arndts. Blanchard fand ferner, daß Salze von Ni und Co, Bredigsche kolloidale Pt-Lösung, Salze des Mn, V, Mo usw., keine wesentliche Geschwindigkeitsänderung bewirken. Beschleunigung beobachtete er nur beim Zusatz von $H^{\cdot}$-Ion, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion und $Cu^{\cdot\cdot}$-Ion. Bei den beiden letzteren fallen stets basische Salze

*) Für eine 0,6 n-Lösung ist i nach einer Gefrierpunktsmessung Arndts 1,82.

aus, es wird also H·-Ion gebildet, und man kann vermuten, daß letzteres in allen Fällen der wirkliche Beschleuniger ist. Ferner stellte Blanchard fest, daß die eigentliche Hauptreaktion stets von einer nur schwachen Nebenreaktion begleitet ist, daß sich nämlich die durch Hydrolyse oder H·-Zusatz gebildete HNO_2 nach der Gleichung

$$3HNO_2 = HNO_3 + 2NO + H_2O$$

oder wohl richtiger

$$2HNO_2 + NO_2' = NO_3' + 2NO + H_2O$$

unter Stickoxydentbindung zersetzt. Diese Reaktion hat auf die Hauptreaktion keinen störenden Einfluß und kann durch NO_3'-Zusatz hintangehalten werden. N_2O wird nie gebildet.

In der folgenden Versuchsreihe ist bei allen drei Versuchsgruppen die H·-Ionenkonzentration die nämliche und durch einen Zusatz von Essigsäure und Na-Acetat praktisch festgelegt. Ebenso ist NO_2' ziemlich konstant, somit auch HNO_2, dagegen variiert NH_4·

Einfluß des NH_4·-Ions nach Blanchard:
Konstante Zusätze: $NaNO_2$ 1,0; NaAc 1,0; HAc 0,2 normal.
Veränderlicher Zusatz: NH_4NO_3 0,4 bis 0,1 normal; Temp. 60°.

NH_4 am Anfang	Zeit Δt	Gesamt-N_2 zu entwickeln : a	N_2 in Zeit Δt Δx	Konstante 1. Ordnung: $K = 1/t \log^{10} \frac{a}{a-x}$
0,4	20	455	94,7	0,0051
0,4	20	455	96,1	
0,2	40	227	83,8	0,00510
0,2	40	227	85,5	
0,2	40	227	86,0	
0,1	60	144	58,1	0,00515
0,1	60	144	58,2	

Die Reaktion verläuft also hinsichtlich des Gesamtgehaltes an NH_4 monomolekular. In einer zweiten Versuchsreihe wird die NO_2-Konzentration variiert, während alle übrigen Faktoren konstant bleiben.

Einfluß des NO_2-Ions.
Konstante Zusätze: NH_4NO_3 1,0; NaAc 1,0; HAc 0,2 normal.
Veränderlicher Zusatz: $NaNO_2$ 0,4 bis 0,1 normal; Temp. 70°.

Anfangskonz. $NaNO_2$	Zeit Δt	Gesamtgas zu entwickeln a	N_2 entwickelt in Zeit t	Konstante 2. Ordnung $\frac{x}{a \cdot t (a-x)} \cdot 10^4$
0,4	35	455	126,9	0,243
0,4	22	455	90,4	0,247
0,2	50	228	57,9	0,299
0,2	88	228	86,2	0,302
0,1	192	114	54,8	0,403
0,1	210	114	57,2	0,421

Die Konstante für die Reaktion 1. Ordnung nimmt noch weit stärker ab, als diejenige für die Reaktion 2. Ordnung zunimmt. Die Reaktionsordnung liegt also zwischen 1 und 2. Auf Grund dieser Versuchsreihe und einer Anzahl weiterer, die hier nicht im einzelnen wiedergegeben werden können, gelangt man zu der Anschauung, daß der Geschwindigkeitsverlauf der Reaktion

durch zwei Einzelreaktionen bedingt wird, nämlich durch die Einwirkung von HNO_2 auf $NH_4^{\cdot}$-Ion und die Einwirkung von HNO_2 auf undissoziiertes NH_4NO_2. Letztere Reaktion wird jedenfalls mehr und mehr in den Hintergrund treten, je verdünnter die Lösungen sind. Dann wird ein NO_2'-Zusatz unter sonst konstant gehaltenen Verhältnissen nur noch zur HNO_2-Vermehrung beitragen und die Reaktion wird hinsichtlich des NO_2' monomolekular. Dies ist in der Tat nach Versuchen von Blanchard der Fall (s. Tab. 7, 8, 9 der Originalarbeit). Immerhin ist, wie man den Ausführungen Blanchards entnehmen kann, die genannte chemische Deutung nicht die einzig mögliche. In einer zweiten Mitteilung[547]) begegnet Blanchard einigen Einwänden[546]) Arndts, die seine Versuchsmethode und Resultate betreffen, und hebt u. a. als Vorzug seiner eigenen Methode hervor, daß er stets mit definierten $H^{\cdot}$-Ionenkonzentrationen gearbeitet hat, während Arndts Versuche durch geringe Zersetzungen und daraus folgende basische oder saure Reaktion beeinflußt sein können.

Veley[548]) untersuchte die Zersetzung des Ammoniumnitrits und fand innerhalb der einzelnen Zersetzungsversuche guten Anschluß an das Reaktionsgesetz 1. Ordnung. Beim Zusatz von Saccharin wurde die Reaktion erheblich beschleunigt, verlief aber nach demselben Gesetz. Außerdem stellte Veley fest, daß nicht allein Ammoniak, sondern auch Amine, Hydrazine und in geringerem Maße Oxime die Reaktion verzögern. Einige Amide aliphatischer Säuren riefen vorübergehende Beschleunigung, Benzamid dagegen, ebenso wie Harnstoff eine Verzögerung hervor. Es erscheint recht wahrscheinlich, daß man alle diese Einflüsse auf den alkalischen oder sauren Charakter der zugesetzten Stoffe zurückführen kann.

Nach Berger[549]) geben Lösungen, die NH_4Cl und $NaNO_2$ enthalten, bereits bei 0° merklich Stickstoff ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt bis zu 50 g NH_4NO_2 pro Liter proportional mit der Verdünnung, bei größeren Verdünnungen dagegen rascher ab.

Wenn auch manche Abweichungen unter den genannten Beobachtungen auf die verschiedenartige Wahl der Versuchsbedingungen zurückzuführen sein mögen, so besteht doch offensichtlich ein Widerspruch zwischen den Hauptergebnissen von Arndt und Veley. Ersterer berechnete die Reaktionsordnung aus Geschwindigkeitsmessungen bei verschiedenen Konzentrationen c nach der Formel:

$$n = \frac{\log v_1 - \log v_2}{\log c_1 - \log c_2}$$

und fand etwa 2. Veley dagegen fand innerhalb seiner einzelnen Versuchsreihen Anschluß an die Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung. Diesen Widerspruch konnten jedoch Biltz und Gahl[538]) durch theoretische Überlegungen*) und eigne Vesuche aufklären.

Nimmt man mit Arndt an, daß die Reaktion in einer Einwirkung von freier HNO_2 auf undissoziiertes NH_4NO_2 (oder $NH_4^{\cdot}$; die Konzentration des

*) Die im folgenden gegebene Darstellung entstammt einer Privatmitteilung von W. Biltz und deckt sich nicht in allen Punkten mit derjenigen der Originalarbeit. Dem Ref. scheint die hier folgende Fassung exakter zu sein. Sie macht (im Gegensatz zur Originalarbeit) davon keinen Gebrauch, daß N_2O_3 stets gegen NH_4NO_2 an Konzentration gering ist, bedarf aber der Bedingung, daß die umgesetzte Menge NH_4NO_2 gegenüber der verfügbaren klein ist.

betreffenden Stoffes muß nur der des Gesamtnitrits in gewissen Grenzen proportional sein) beruhe, so gilt für die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$dx/dt = k \cdot (a-x) \cdot [HNO_2] ,$$

wo a die ursprüngliche Konzentration an Ammoniumnitrit, a—x die zu einer gewissen Zeit t herrschende bezeichnet. Nun ist aber die Konzentration der hydrolytisch gebildeten HNO_2, wie bereits S. 305 erwähnt, stets der NH_4NO_2-Konzentration proportional:

$$[HNO_2] = \text{const} \cdot (a-x) ,$$

somit

$$dx/dt = k_2 (a-x)^2 , \text{ wo } k_2 = \text{const} \cdot k \qquad (1)$$

Durch unmittelbare Integration (zwischen o und t) würde die Konstante 2. Ordnung

$$k_2 = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-x}$$

folgen.

Wenn aber die Umsetzung nicht zuweit verläuft, so daß x^2 gegenüber a nur klein ist, ist so nach (1)

$$\frac{dx}{dt} = k_2 a (a-2x) .$$

Durch Integration zwischen den Grenzen o und t folgt:

$$a \cdot k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-2x} .$$

Ist aber der rechts stehende Ausdruck konstant, so ist es auch der Ausdruck für die Konstante erster Ordnung

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} ,$$

denn, wie die Reihenentwicklung lehrt, ist

$$\ln \frac{a}{a-x} = \frac{1}{2} \ln \frac{a}{a-2x} .$$

Man wird also bei jedem einzelnen Zersetzungsversuche ($a \cdot k_2 = \text{const}$) unter den genannten Voraussetzungen auch Anschluß an die Gleichung erster Ordnung finden (Veley); doch wird die so erhaltene Konstante mit der Anfangskonzentration a variieren, so daß Arndt, welcher die Reaktionsordnung aus den Geschwindigkeiten bei verschiedenen Konzentrationen ermittelte, den bimolekularen Verlauf erkennen mußte. Dagegen werden die Werte

$$k_3 = k_1 / a$$

auch für verschiedene Versuchsreihen konstant sein. Die folgenden Tabellen enthalten die drei Konstanten, wie sie Biltz und Gahl aus eignen Versuchen bei 60° berechnen. Das von den Verff. benutzte Nitrit war nach der oben erwähnten Methode hergestellt und zeichnete sich durch hohe Reinheit aus.

Bei der Auswertung der Konstanten sind gewöhnliche Logarithmen benutzt:

$$K_1 = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} ; \quad K_2 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \left(\frac{1}{a-x_2} - \frac{1}{a-x_1} \right) ;$$

$$K_3 = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{1}{a-x_1} \log \frac{a-x_1}{a-x_2} .$$

Zerfall einer 1,12 n-Lösung von Ammoniumnitrit.
1,44 g NH_4NO_2 in 20 cm³ Wasser.
Latenter Stickstoff: 538 cm³.

t	cm³ N_2	$K_1 . 10^4$	$K_2 . 10^5$	$K_3 . 10^6$
12	23,6	—	—	—
16	30,0	13	10,	43
21	36,6	11	8,8	37
26	43,0	11	8,8	37
31	49,4	11	8,8	38
36	55,4	11	8,8	38
41	60,8	10	8,0	35
46	66,0	10	8,0	34
51	71,0	9	7,6	33

Zerfall einer 0,45 n-Lösung von Ammoniumnitrit.
1,15 g NH_4NO_2 in 40 cm³ Wasser.
Latenter Stickstoff: 436 cm³.

t	cm³ N_2	$K_1 . 10^4$	$K_2 . 10^5$	$K_3 . 10^6$
45	15,8	5,0	—	—
65	23,2	3,8	7,6	31
85	30,8	4,0	8,0	34
95	34,6	4,1	8,0	35
110	39,0	3,2	6,4	28
120	42,0	3,3	6,4	29
130	45,1	3,4	7,2	30
160	53,8	3,3	6,8	29
180	59,8	3,4	7,2	31

Wie man sieht, ist K_1 zwar innerhalb der einzelnen Versuchsreihen leidlich konstant, hat aber für die Versuche der ersten Tabelle einen weit höheren Wert als für die der zweiten. Dagegen stehen die K_3-Werte beider Reihen einander weit näher. K_2, die eigentliche (bimolekulare) Konstante, zeigt etwa einen ebenso großen Gang wie K_3. Sie ist, wie theoretisch vorherzusehen (s. o.), rund doppelt so groß als K_3.

Die Angaben über die katalytischen Beeinflussungen der Ammoniumnitritzersetzung durch fein verteilte feste Stoffe widersprechen einander zum Teil. Nach Arndt[544, 546]) soll Bariumsulfat einflußlos sein, nach Blanchard[545]) auch kolloidale Pt-Lösung, die doch im allgemeinen hinsichtlich ihrer katalytischen Wirksamkeit dem Platinschwarz sehr ähnelt. Nach älteren Beobachtungen von Veley[550]) und Löw[551]) wirken dagegen fein verteilte Stoffe wie Platinmohr, Bimsstein, Bariumsulfat, Graphit stark beschleunigend. Vielleicht tritt bei höherer Temperatur die Wirksamkeit dieser Katalysatoren stark in den Hintergrund, so daß die Widersprüche der genannten Beobachtungen in der verschiedenen Wahl der Versuchstemperatur ihre Erklärung finden. Genauer wurde die Katalyse des Platinmohrs von Vondráček[552]) untersucht. Auch er beobachtete starke Beschleunigung und zieht aus seinen Versuchen den Schluß, daß das Pt primär freie salpetrige Säure unter Bildung eines sehr labilen Pt-Oxyds reduziere, welches dann unter Oxydation des Ammoniumsalzes wieder rasch zerfällt.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 (M.G. = 80,05). Bildung und Darstellung. Als Darstellungsmethoden werden neben den allgemeinen die folgenden angegeben: Ammoniumsulfat und Alkalinitrat werden bei 160—200° zusammenge-

schmolzen. Das Alkalisulfat setzt sich fest ab und kann durch Zentrifugieren oder dergleichen vom geschmolzenen NH_4NO_3 getrennt werden.[553] Ein Verfahren, das auf der Umsetzung von Chilisalpeter mit Ammoniumsulfat basiert, hat u. a. Benker[554] ausgearbeitet. Die konz. Auflösung beider Salze wird neutralisiert, um Eisen und andere Verunreinigungen auszufällen, dann auf ca. —15° abgekühlt, wobei Natriumsulfat auskristallisiert. Alsdann wird die Mutterlauge eingedampft, es scheidet sich fast alles Na_2SO_4 wasserfrei ab. Durch Zusatz von Salpetersäure kristallisiert jetzt fast reines Ammoniumnitrat aus. Zur Darstellung eines besonders reinen Produkts wird die Extraktion der beiden Ausgangsprodukte mit Alkohol, in welchem NH_4NO_3 stark löslich, Na_2SO_4 aber praktisch unlöslich ist, empfohlen.[555] Siehe auch [556, 557, 558, 566]. Verwendet man beim Ammoniaksodaprozeß statt Natriumchlorid das Nitrat, so erhält man als Nebenprodukt Ammoniumnitrat. Nach Fairley[559] sind jedoch die nach beiden Verfahren erhaltenen Produkte nicht so frei von Alkalinitraten, daß sie die Technik zur Darstellung von Sicherheitsexplosivstoffen verwenden kann. Zur Trennung des Salzes vom $NaNO_3$ empfiehlt er fraktionierte Kristallisation aus der gemeinsamen Lösung bei Temperaturen unter 0°, wo das NH_4-Salz weniger löslich ist als das Na-Salz.[560] Lennox[561] wendet die Sublimation im Vakuum zur Reinigung an, bezw. stellt das Salz durch Erhitzen von Natriumnitrat und Ammoniumsulfat im Vakuum dar. Von weiteren Methoden, welche die Darstellung eines möglichst reinen (auch nitritfreien) Salzes bezwecken, seien noch die neuerdings veröffentlichten von Rudeloff[562] und Naumann[563] erwähnt.

Davy beobachtete, daß bei der Elektrolyse von lufthaltigem Wasser am positiven Pol Salpetersäure, am negativen Ammoniak entsteht. Auf diesem Vorgang beruht ein Verfahren von Nithack[564] zur Darstellung von Ammoniumnitrat; nach diesem wird Wasser, das stets mit N_2 von hohem Druck gesättigt ist, elektrolysiert und außerdem am positiven Pol NH_3 eingeleitet.

Nach Kingzett[565] soll Ammoniumnitrat bei der Ozonisierung der Luft durch feuchten Phosphor entstehen, nach Hudgkinson und Lowndes[530] auch bei der Verbrennung von NH_3 in reinem O_2 und bei der Verbrennung von H_2 in Salpetersäure.

Kristallform. Ammoniumnitrat tritt in vier kristallisierten Modifikationen auf, in zwei rhombischen (α und β), einer rhomboedrischen und einer regulären.

Die drei Umwandlungspunkte des Ammoniumnitrats sind nach der thermometrischen, optischen, dilatometrischen und Löslichkeitsmethode von Lehmann[569], Bellati und Romanese[570], Schwarz[571], Boks[572], Müller[573] und v. Zawidzki[568] bestimmt worden. (Siehe die tabellarische Zusammenstellung der einzelnen Resultate bei Roozeboom[567] und bei v. Zawidzki.[568]) Die gefundenen Umwandlungstemperaturen liegen für den Übergang

regulär	$\rightleftarrows$	rhomboedrisch	zwischen	122,6 und	126,2°
rhomboedrisch	$\rightleftarrows$	α-rhombisch	„	81,0 „	87,0°
α-rhombisch	$\rightleftarrows$	β-rhombisch	„	31,0 „	36,0°

Die Mittelwerte aus allen Messungen sind 125°, 84°, 34°. Die Änderung der Umwandlungstemperatur bei Variation des äußeren Druckes ist gemäß der Clausiusschen Gleichung durch die Umwandlungswärme und die Volumänderung beim Übergang bestimmt. Es sei Q die (stets negative) Wärmemenge, welche frei wird, wenn das bei niederer Temperatur stabile System

in das bei höherer bestehende übergeht, ΔV die dabei auftretende Volumzunahme. Messungen von Bellati und Romanese[570]) ergaben für die Umwandlungen

bei 125°	83°	35°
Q —11,86	—5,33	—5,02 cal/g NH_4NO_3
ΔV >0	—0,00854	+0,01964 cm^3/g NH_4NO_3

Nach der Clausiusschen Gleichung

$$\frac{dt}{dp} = \frac{T \cdot \Delta V}{Q}$$

ist der Druckkoeffizient der Umwandlungstemperatur positiv, wenn ΔV positiv, und negativ, wenn ΔV negativ ist. Nach Lussana[574]) erfolgt der Übergang rhomboedrisch ——→ regulär unter den Drucken p Atm. bei folgenden Temperaturen t:

p	1	50	100	150	200	250
t	125,60	126,18	126,80	127,48	127,91	128,75

Daraus folgt dt/dp = 0,0126, also ein positiver Wert, in Übereinstimmung mit der Theorie.

Für den zweiten Übergangspunkt (α-rhombisch ——→ rhomboedrisch) findet Lussana:

p	1	50	100	150	200	250
t	85,85	85,15	84,38	83,73	83,03	82,29

Tammann[575]) verfolgte die Änderung desselben Umwandlungspunktes bis zu höheren Drucken:

p	1	220	460	677	890	930
t	84,6	80,0	75,0	70,0	65,0	64,2

dt/dp ist nach Lussana —0,014, nach Tammann —0,022 und berechnet sich nach der Clausiusschen Gleichung unter Benutzung der obigen Werte von Q und ΔV zu —0,014.

Für den Umwandlungspunkt β-rhombisch ——→ α-rhombisch ist nach Lussana:

p	1	50	100	150	200	250
t	35,45	37,05	38,59	39,77	41,47	42,76

nach Tammann:

p	1	99	252	403	550	687	930
t	31,8	35,0	40,0	45,0	50,0	55,0	64,2

dt/dp = 0,029 bezw. 0,035; berechnet: 0,0294.

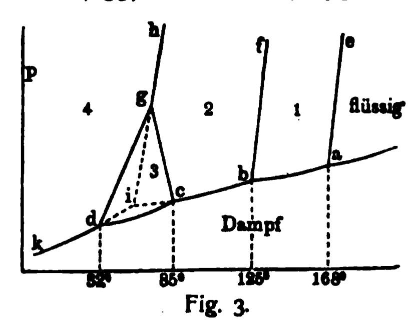


Fig. 3.

Fig. 3 gibt ein schematisches Bild dieser Verhältnisse. 1, 2, 3, 4 kennzeichnen die reguläre, rhomboedrische, α-rhombische und β-rhombische Modi-

fikation; die Übergangspunkte bei gewöhnlichem Druck sind b, c, d. Bei Drucksteigerung ändern sich die Umwandlungspunkte längs a e, b f, c g, d g. Nach den Messungen Tammanns kommen die Umwandlungslinien 2, 3 und 3, 4 mit steigendem Druck einander immer näher und schneiden sich schließlich im Punkte g: 64,2°, 930 Atm., wo die drei festen Phasen 2, 3, 4 koexistieren. Bei weiterer Drucksteigerung verschwindet 3 und wir gelangen auf die Umwandlungslinie g h, längs deren 2 und 4 nebeneinander im Gleichgewicht sind. Diese wurde von Tammann bis zum Punkte 90°, 2770 Atm. verfolgt.

Schließlich soll nach Wallerant[576]) bei —16° noch die Bildung einer tetragonalen Modifikation stattfinden. Nach letzterem soll die zwischen 125 und 82° beständige Kristallform tetragonal, die zwischen 82 und 32° stabile monoklin sein.

Im einzelnen sei über die verschiedenen Kristallformen folgendes bemerkt: Die reguläre Form (1) scheidet sich aus der Schmelze des Salzes beim Abkühlen in Kristallskeletten ab. Vielleicht bilden sich Ikositetraeder, wie beim Salmiak. Die optisch isotropen Kristalle gehen bei ca. 127° in die doppelbrechende rhomboedrische (2) Form über, die bereits von Frankenheim beobachtet worden ist. Die α-rhombische Modifikation (3) zeigt eine Kombination von Prisma und Doma, zuweilen auch mit einer Pyramide. Sie kann aus heißem Wasser bei Alkoholzusatz in makroskopischen Kristallen erhalten werden. Die β-rhombischen Kristalle zeigen Kombination von Prisma und Pyramide und sind von von Lang[577]), Marignac[578]) und Lehmann gemessen. Nach letzterem ist der Prismenwinkel 95° 35′, der Pyramidenwinkel 66—68°, wenig verschieden von den Angaben der ersteren Forscher. Es ergibt sich $a:b:c = 0{,}9657:1:0{,}8514$.

Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation ist zwar ebenso wie Kaliumnitrat rhombisch, doch gehören die Kristalle sehr verschiedenen Typen an. Infolgedessen bilden sie, wie Retgers[579]) fand, nicht eine isomorphe, sondern eine isodimorphe Mischungsreihe mit zwei verschiedenen Typen rhombischer Mischkristalle. Ebenso verhält sich Ammoniumnitrat dem hexagonal-rhomboedrischen Natriumnitrat gegenüber (Retgers). Auch mit Silbernitrat entstehen zwei Reihen von rhombischen Mischkristallen, die ganz verschiedenen Habitus zeigen, je nachdem, welche der rhombischen Komponenten vorwiegt. Außerdem aber tritt noch ein kristallographisch gut differenziertes Doppelsalz $NH_4NO_3 \cdot AgNO_3$ auf (Retgers).

Die Änderung des Umwandlungspunktes bei 32° durch Beimengungen (d. h. feste Lösung) von KNO_3 hat Wolf Müller[573]) bestimmt. Aus seinen Versuchsergebnissen folgert er, daß das gelöste KNO_3 in den beiden rhombischen Modifikationen in verschiedenem Molekularzustand gelöst ist, und zwar ist das Verhältnis der Molekulargewichte 4:3 (in β, resp. α). Nimmt man mit van't Hoff an, daß isomorphe Substanzen in Mischkristallen den gleichen Molekularindex haben, so würde die Umwandlung des Ammoniumnitrats bei 32° im einfachsten Falle ein Zerfall von vierfachen Molekülen in dreifache sein.

Die Angaben über das spez. Gewicht des festen (β-rhombischen) Salzes bei gewöhnlicher Temperatur schwanken sehr. Das liegt nach Schiff und Monsacchi[84]) an der asbestartigen Struktur der Kristalle, die stets von feinen Luftkanälen durchzogen sind. An 8—10 g grob gepulverten Salzes fanden Schiff und Monsacchi d_4^{23} im Mittel zu 1,6973; Kopp fand 1,702,

H. Schiff[580]) 1,709. Retgers[579]) fand d^{15} zu 1,725, doch ist die dritte Dezimale nach seiner eignen Angabe wegen Wasseranziehung unsicher. Die extremsten Angaben sind 1,64 und 1,79. Siehe die älteren Messungen bei Rammelsberg.[428]) Das Molekularvolumen ist bei 15° nach der Bestimmung von Retgers 46,4.

Da das Salz, wenn es nicht völlig rein, sehr hygroskopisch ist, sind viele Schmelzpunktsbestimmungen unzuverlässig. Nach Schiff und Monsacchi[84]) liegt der richtige Schmelzpunkt zwischen 166 und 167°, in naher Übereinstimmung mit Pickering[581]), der 165—166° fand. Ältere, zu niedrige Angaben siehe [582, 583]). Die Leitfähigkeit der Schmelze bestimmte L. Poincaré.[584]) Er fand für die Temperaturen t folgende spez. Leitfähigkeiten c in rez. Ohm:

t	172	187	202	213°
c	0,320	0,369	0,397	0,447

Diesen Messungen schließt sich die Interpolationsformel

$$c_t = 0{,}400\,[1 + 0{,}0073\,(t-200)]$$

befriedigend an. Die Dichte der Schmelze ist bei 200° 1,36, so daß 18,80 Mol im l. Daraus folgt die Molekularleitfähigkeit bei 200° zu 233.

Geschmolzenes Ammoniumnitrat zersetzt sich in Stickoxydul und Wasser:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Diese Zersetzung, bei der 29,5 Cal frei werden, beginnt nach Berthelot[582]) bei ca. 210°, nach Veley[585]) und Pickering[581]) bei 185° in deutlichem Maße vor sich zu gehen. Steigert man die Temperatur nicht über ca. 200°, so sublimiert auch unzersetztes Salz. Die Schmelze wird, wie Veley fand, allmählich durch NH_3-Abgabe sauer (vielleicht wegen der rascheren Diffusion von NH_3 gegenüber HNO_3). Die Geschwindigkeit der Zersetzung hängt in hohem Maße von der Menge der anwesenden Säure ab. Folgende Zeiten t in Minuten waren bei 210° nötig, um 1 g Salz aus einer Schmelze von 100 g zu zersetzen, wenn p Proz. freie Säure zugegen waren:

t	1,95	2,91	4,15	4,40 Min.
p Proz.	0,40	0,26	0,17	0,10 Proz.

Setzt man Ammoniak zu, so wird die Geschwindigkeit stark verzögert, so daß man oft erst bei Temperaturen, die 50—60° über dem sonstigen Anfangspunkte liegen, eine merkliche Zersetzung wahrnimmt. Durch längeres Erhitzen wird jedoch NH_3 ausgetrieben und es entsteht schließlich wieder freie Säure, so daß die Reaktion mit allmählich bis zu einem Maximum wachsender Geschwindigkeit verläuft. Durch fein verteilte Stoffe, wie Graphit, Glasstaub usw., kann die Reaktion stark beschleunigt werden.[586]) Mit Platinschwamm soll nach Millon und Reiset[587]) Stickstoff entstehen.

Die Zersetzung des Ammoniumnitrats kann unter Umständen, namentlich wenn Gelegenheit zur Oxydation anderer Stoffe vorliegt, explosionsartig erfolgen[588]), doch gehört zu seiner Entzündung ein weit stärkerer Impuls als zur Entzündung der meisten andern Explosivstoffe. Die Wirkung des explodierenden Salzes ist schwach, kann jedoch durch Zusätze von Kohle usw. und durch Entzündung mit Quecksilberfulminat sehr gesteigert werden.[589]) Ammoniumnitrat findet daher mitunter Verwendung in Explosivstoffen.

Thermochemie des festen Ammoniumnitrats:

NH_3(Gas) + HNO_3 = NH_4NO_3 + 34,7 Cal (Thomsen[590]),
$N_2 + 2H_2 + 1^1/_2O_2 = NH_4NO_3$ + 88,1 Cal (Thomsen),
$N_2 + 2H_2 + 1^1/_2O_2 = NH_4NO_3$ + 87,9 Cal (Berthelot[591]),
$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ (flüss.) + 29,5 Cal (Berthelot).

Die mittleren spezifischen Wärmen der einzelnen Modifikationen des Salzes finden Bellati und Romanese[570]) zwischen

0 und 31° zu 0,407,
31 und 82,5 zu 0,355,
82,5 und 124 zu 0,426.

Chemische Einwirkungen. Ammoniumnitrat kann auf viele Stoffe heftig oxydierend einwirken. Phosphor verbrennt in dem geschmolzenen Nitrat unter blendender Lichterscheinung zu Phosphorsäure.[614]) Zink wird in der Schmelze von NH_4NO_3 rasch unter Wärmeentwicklung aufgelöst; es entweichen N_2, NH_3 und H_2O, kein N_2O und NO. Blei führt zur Bildung von NO_2 und N_2. Sb, Bi, Ni, Cu und Ag werden langsam angegriffen, As, Sn, Fe, Hg dagegen nicht (Emmet). Nach Hodgkinson und Coote[616]) werden Hg, Al, Fe nicht angegriffen, wohl aber Cd, Mg, Ni, Pb, Ba, Zn, Bi. Der Mechanismus der Reaktion ist nach ihnen so zu denken, daß eine geringe Spaltung in NH_3 und HNO_3 Gelegenheit gibt, unter H_2-Entwicklung Salz zu bilden, der Wasserstoff seinerseits reduziert HNO_3 zu Nitrit, und letzteres wirkt auf NH_4 unter Stickstoffabspaltung ein. Beim Cd ist das entwickelte Gas fast reiner Stickstoff, im allgemeinen werden jedoch die Verhältnisse verwickelter liegen, als hier angenommen, und mehrere Reaktionen nebeneinander ablaufen. Bleiglätte treibt bereits bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Salz NH_3 aus (vgl. die analoge Reaktion beim Chlorid). Mit H_2SO_4 wird bei Temperaturen bis ca. 120° HNO_3 entwickelt, beim Erwärmen auf 150° treten als Nebenprodukte N_2 und NO_2 auf (Pelouze[615])). Mit geschmolzenem Natriumnitrit tritt explosionsartige Umsetzung unter blendender Feuererscheinung ein.[161]) Einige weitere in der älteren Literatur angegebene Umsetzungen s. b. Gmelin-Kraut, II, 1, S. 577 (1872).

Wäßrige Lösung. Festes Ammoniumnitrat ist an feuchter Luft äußerst zerfließlich und besitzt dementsprechend eine sehr große Löslichkeit. Nach Lescoeur[606] und Kortright[593]) zieht das feste Salz bei 20° Wasser aus der Luft an, wenn ihre Wasserdampftension mindestens 9 mm Hg beträgt. Die Tension der bei 20° gesättigten Lösung muß daher diesen Wert haben, was bestätigt werden konnte. Die Löslichkeitskurve zeigt bei den Umwandlungspunkten (s. o.) 32° und 83° Knicke und endigt vielleicht erst im Schmelzpunkt des wasserfreien Nitrats (165°).[289]) Der dritte Knickpunkt der Kurve, der bei ca. 125° liegen müßte, ist noch nicht festgestellt worden. Aus älterer Zeit liegen neben einzelnen Bestimmungen der Löslichkeit Untersuchungen über ein größeres Temperaturgebiet (0—70°) von Mulder[93]) vor (s. auch bei Comey[100])), die jedoch wenig Anspruch auf Genauigkeit haben. Am genauesten ist das Temperaturgebiet zwischen 12,2° und 40° untersucht, und zwar von W. Müller und Kaufmann.[592]) Diese zeigten, daß die von Schwarz[571]) bestimmten Löslichkeitswerte in diesem Gebiete meist zu klein sind, daß die Sättigung bei seinen Bestimmungen noch nicht erreicht war, doch dürfte den Bestimmungen von Schwarz bei höherer Temperatur dieser Fehler wegen der größeren Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichts in

geringerem Maße anhaften. Die folgende Tabelle enthält eine Auswahl der Löslichkeitsdaten.

Temp.	Bodenkörper	g Salz in 100 g Wasser	Autor	
0°	β-rhomb.	118,3	Schwarz	Mulder: 97
12,2	"	153,4	Müller u. Kaufmann	
25,05	"	214,2	"	
30,0	"	241,8	"	
32,2	β-rhomb. u. α-rhomb.	256,9	"	
36	α-rhomb.	271,1	"	
40	"	297,0	"	
50	"	344	Schwarz	365 Mulder (Angabe des Bodenkörpers fehlt.)
60	"	421	"	441 "
70	"	499	"	526 "
80	"	580	"	
82,7	α-rhomb. und rhomboedrisch	Schnitt der Löskeitskurven		
90	rhomboedrisch (?)	740	"	
100	"	871	"	

Der für 0° von Mulder gefundene Wert ist erheblich niedriger als der von Schwarz; wenn es auch wahrscheinlich ist, daß Mulder noch nicht das Sättigungsgleichgewicht abgewartet hat, so muß man doch mit der Möglichkeit rechnen, daß er vielleicht die Löslichkeit einer vierten bei tieferen Temperaturen stabilen Modifikation festgestellt hat, zumal Wallerant eine solche, allerdings erst unter 0°, gefunden haben will. Daß sich bei so niedriger Temperatur auch eine instabile Modifikation recht lange erhalten läßt, würde nicht ungewöhnlich sein.

Die Löslichkeit an Ammoniumnitrat in einigen wäßrigen Lösungen, die gleichzeitig an einem andern Salz gesättigt sind, stellt Noyes[105]) nach Untersuchungen von Karsten und Rüdorff zusammen. 1000 g Wasser lösen Mol Salz:

	Temp.	Einzellöslichkeit	Löslichkeit bei gemeins. Sättig.
NH_4Cl	19,5°	6,93	5,44
NH_4NO_3		25,0	21,7
$NaNO_3$	16,0°	9,76	9,07
NH_4NO_3		24,0	20,4

Die Zuverlässigkeit dieser Zahlen dürfte nur gering sein. Die Auflösung des Ammoniumnitrats in Wasser ist von einer erheblichen Volumzunahme begleitet. Dies veranschaulicht die folgende von Schiff und Monsacchi[84]) gegebene Tabelle:

% NH_4NO_3	Volum von 100 g Lösung	t = 23° Volum der Komponenten	Diff. (Ausdehnung)	Ausdehnung für 100 Vol.
63	77,1878	74,2082	2,9796	4,0152
42	84,5479	82,8297	1,7182	2,0741
28	89,4842	88,6725	0,8117	0,9154
21	92,0815	91,5664	0,5151	0,5625
14	94,7000	94,4583	0,2417	0,2569
7	97,4673	97,3511	0,1162	0,1193
4	98,7103	98,5334	0,1764	0,1790

Die Ausdehnung durchläuft bei 7 Proz. ein Minimum. Beim Verdünnen einer mehr als 7 prozent. Lösung tritt somit Kontraktion ein.[186]) Die Ausdehnungen beim Auflösen in wäßriger Salpetersäure, in Lösungen von Salpeter oder Ammoniumchlorid sind noch weit größer.[84]) Löst man in 2000 — g Gramm Wasser 1 Mol = g Gramm Ammoniumnitrat auf, so findet nach Versuchen von Ostwald[83]) bei 20° eine Volumzunahme der Flüssigkeit um 47,6 ccm statt. Siehe ferner über die Volumänderung beim Auflösen Geritsch[86]), Gilbault.[124])

Die Neutralisation der Lösungen von NH_3 und HNO_3 ist nach Ruppin[115]) mit einer Kontraktion verbunden.

Für das spez. Gewicht verschieden konzentrierter Lösungen fand Gerlach[594]) bei 17,5° folgende Werte:

%	5	10	15	30	50	60
$d_{17,5}^{17,5}$	1,0212	1,0425	1,0642	1,1310	1,2300	1,2835
Mol-Vol.	46,9	47,5	47,9	49,2	50,1	50,6

Die Molekularvolumina[4]) sind größer als das des festen Salzes, 46,4 nach Retgers, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Monsacchi und Schiff (s. o.). Kohlrausch[595]) bestimmte einige Werte von d_4^{15}:

%	5	10	30	50
d_4^{15}	0,0201	0,0419	0,1304	0,2279

Die Dichtemessungen der folgenden Tabelle für wechselnde Temperaturen und Konzentrationen sind von Gorke[284]) ausgeführt. Einheit ist die Dichte des Wassers bei 4°:

Salz in Proz.	0°	10°	18°	25°	40°	60°	85°	100°
2,00	1,011	1,0095	1,0072	1,0061	1,0016	0,9921	0,9781	0,9680
5,00	1,022	1,0210	1,0198	1,0183	1,0128	1,0032	0,9880	0,9780
10,00	1,046	1,0423	1,0405	1,0382	1,0335	1,0231	1,0095	0,9988
19,77	1,091	1,0868	1,0835	1,0805	1,0731	1,0628	1,0475	1,0372
30,33	1,1388	1,1341	1,1308	1,1271	1,1191	1,1088	1,0931	1,0830
40,15	1,186	1,1815	1,1778	1,1740	1,1662	1,1545	1,1381	1,1258
50,15	1,238	1,2320	1,2281	1,2240	1,2155	1,2030	1,1859	1,1755
59,94	1,293	1,2865	1,2813	1,2770	1,2673	1,2546	1,2385	1,2288

Die spezifischen Gewichte der gesättigten Lösungen haben W. Müller und Kaufmann[592]) bestimmt:

Temp.	Dichte	Mol Salz / Mol H_2O	Temp.	Dichte	Mol Salz / Mol H_2O
12,2	1,2945	34,50	35,0	1,3394	59,80
23,0	1,3159	46,57	35,6	1,3408	60,62
27,7	1,3257	51,07	37,5	1,3432	62,90
30,0	1,3299	54,40	38,5	1,3440	64,10
31,9	1,3348	57,20	39,0	1,3448	65,09
32,1	1,3344	57,60	40,0	1,3464	66,80
32,7	1,3356	57,90			

Weitere Angaben über spez. Gewichte der Lösungen findet man bei: Schiff und Monsacchi[84]), Abegg[129]), Humburg[596]), Kanitz[128]), Dijken[118]), Nicol.[247])

Die thermische Ausdehnung von wäßrigen Ammoniumnitratlösungen ist außerdem noch besonders untersucht worden, und zwar von Tschernai[597]),

Forch[598]) und von de Lannoy.[420]) Tschernai fand, daß sich das Volumen einer Lösung von der Zusammensetzung $NH_4NO_3 + 30 H_2O$ zwischen 0 und 60° durch die Interpolationsformel:

$$v_t = v_0 (1 + 0{,}0001543\,t + 0{,}000003590\,t^2)$$

wiedergeben läßt. Auch de Lannoy stellt v_t als Funktion 2. Grades von v_0 dar und gibt folgende Werte für die Koeffizienten:

g Salz in 100 g Lösung	t	t²	Gültigkeitsbereich
4	—0,0000082	0,000007131	0–40°
4	1206	3204	40–80
12	2355	2477	0–80
20	3219	1953	0–80
44	4511	0996	0–80

Forch fand folgende Ausdehnungskoeffizienten m-normaler Lösungen:

t	m = ½	m = 1	m = 2
0— 5°	78 . 10⁻⁶	158 . 10⁻⁶	273 . 10⁻⁶
5—10	134	202	301
10—15	189	247	333
15—20	239	288	364
20—25	284	325	388
25—30	324	359	415
30—35	359	388	441
35—40	403	424	462

Lösungswärme. Die Auflösung des Ammoniumnitrats ist mit einer erheblichen Wärmeabsorption verknüpft. Löst man 6 Teile Salz in 10 Teilen Wasser von +13,6°, so sinkt die Temperatur auf —13,6°, also um ca. 27°; beim Lösen in Wasser von 0° tritt Abscheidung von Eis ein (Rüdorff[112])). Beim Auflösen eines Mols in 200 Mol Lösungswasser wurden nach Thomsen[599]) 6,32 Cal, in 220—240 Mol Wasser von 10,15° nach Berthelot[600]) 6,2 Cal absorbiert.

Folgende Werte für die Verdünnungswärmen wurden beim Zusatz von m Mol H_2O zu einer Lösung von der Zusammensetzung $2NH_4NO_3 + 5H_2O$ erhalten:

t = ca. 18° (Thomsen[414]))

m	1	5	15	35	95	195	395
Cal	—0,67	—1,28	—2,52	—3,58	—4,58	—5,02	—5,23

S. ferner [601, 603, 604]).

Die integrale Lösungswärme (d. h. die beim Auflösen bis zur Sättigung gebrauchte Wärmemenge) ist nach Deventer und van de Stadt[418]) —4 Cal, die theoretische (beim Auflösen in der gesättigten Lösung durch Erwärmen) —3,6 Cal.

Die Neutralisationswarme von NH_3 und HNO_3 in verdünnter Lösung ist nach Thomsen[414]) 12,3, nach Berthelot[111]) 12,5 Cal. Die spezifische Wärme der Lösung bestimmt Thomsen[782]), Winkelmann[783]) und Marignac[201]); nach letzterem ergab sich:

2 Mol Salz in	50	100	200	Mol H_2O
Spez. Wärme zw. 20—52°	0,8797	0,9293	0,9610	

Für den Brechungsexponenten der Lösung fanden Jones und Getman[606]):

Mol/l	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00
n	1,32538	1,32585	1,32687	1,32989	1,33485	1,34449

Die molekulare magnetische Rotation des gelösten Nitrats beträgt nach Gladstone und Perkin[59]) 2,316, die Molekularrefraktion für die A-Linie, nach der n-Formel berechnet, 25,23, die molekulare Dispersion (H—A) 1,88. Humburg[596]) fand die Molekularrotation in einer 24,48 prozentigen Lösung zu 2,150. Die Molekularrefraktion ist, wie Messungen von Dijken[118]) zeigen, von der Konzentration nur wenig abhängig.

g Salz in 1000 g Lösung	0,6201	2,4903	9,9485	39,780
Refr.-Äq. (D) bei 16°	26,04	25,79	25,69	25,63

Derselbe ermittelte folgende Dispersionswerte für ca. 16°:

1 Mol in v lit.	ν_D	ν_β	ν_α	$\frac{\nu_\beta - \nu_\alpha}{\nu_D} \cdot 10^3$
4	0,002512	0,002589	0,002482	42,6
8	0,0012665	0,001305	0,001251	42,6
32	0,0003210	0,0003313	0,0003172	43,8

ν bedeutet Differenz der Brechungsexponenten von Lösung und Wasser, , α, β für D-, H_α- bzw. H_β - Licht.

Die Oberflächenspannung von NH_4NO_3-Lösungen hat Forch[197]) bestimmt.

m Mol/l	t	α_t	ω_t	ω/m
7,50	15,5	8,745	0,937	0,125
5,57	14,5	8,487	0,663	0,119
3,76	15,0	8,252	0,430	0,116
1,808	14,7	8,047	0,226	0,125
0,904	14,5	7,941	0,117	0,124

α_t ist die Oberflächenspannung der Lösung bei t° in mg/mm, $\omega = \alpha_{Lös.} - \alpha_{Wasser}$.

Über die Kompressibilität der Nitratlösungen s. Gilbault.[124]) Eine Beziehung zwischen Kompressibilität und Oberflächenspannung suchten Röntgen und Schneider[125]) zu finden.

Die innere Reibung bei verschiedenen Konzentrationen wurde von Abegg[129]) und Kanitz[128]) ermittelt:

	v	1/2	1	2	4	8
t = ca. 16° (Abegg)	s	1,0613	1,0314	—	—	—
	η	0,9273	0,9529	—	—	—
t = 25° (Kanitz)	s	1,0620	1,0314	1,0161	1,0082	1,0043
	η	0,9547	0,9722	0,9862	0,9908	0,9958

(v = Anzahl l, in denen ein Mol gelöst, s spez. Gew., η innere Reibung.) Kanitz hat auch die innere Reibung von Lösungen, die neben Ammoniumnitrat andere Salze, wie K-, Na- oder Ba-Nitrat, enthalten, untersucht, und fand, daß sich die inneren Reibungen der Lösungsgemische aus den Konstanten der Einzellösungen additiv berechnen lassen, was auf keine oder nur sehr geringe gegenseitige Beeinflussung deutet. In neuester Zeit sind von Gorke[284]) Fluiditätsbestimmungen von Ammoniumnitrat-

lösungen ausgeführt worden, welche sich auf ein sehr großes Temperatur- und Konzentrationsgebiet erstrecken:

Fluidität von NH_4NO_3-Lös. bez. auf Wasser von 25° = 1.

Salz in Proz.	0°	10°	18°	25°	40°	60°	85°	100°
0	0,5020	0,6840	0,8471	1,0000	1,360	1,901	2,663	3,150
2,00	0,510	0,6916	0,8595	1,016	1,368	1,870	2,583	3,051
5,00	—	0,7156	0,8728	1,012	1,365	1,842	2,475	2,85
10,00	0,5737	0,7492	0,9070	1,048	1,360	1,829	2,445	2,69
19,77	0,585	0,7655	0,9092	1,038	1,332	1,751	2,273	2,49
30,33	0,5920	0,7450	0,8616	0,9710	1,237	1,597	2,051	2,323
40,15	0,556	0,6789	0,7867	0,8850	1,104	1,409	1,779	2,010
50,15	0,415	0,5703	0,6598	0,7378	0,9104	1,140	1,441	1,617
59,94	—	0,4501	0,5204	0,5833	0,7245	0,9206	1,140	—

Die Dampfdruckerniedrigung des Wassers bei 100° in Lösungen (g Gramm Salz in 100 g Wasser) des Nitrats hat Tammann[136] bestimmt:

g	5,02	11,91	21,18	39,43	53,25	67,40
mm Hg	14,6	31,6	55,4	102,6	132,1	158,2
g	88,96	118,51	146,93	192,93		
mm Hg	195,6	235,9	275,5	324,3		

S. auch Raoult.[140])

Die Siedetemperaturen verschieden konzentrierter wäßriger Lösungen sind nach Gerlach[138]):

g Salz in 100 g Waaser	10	30	52	108	248	439	1370	4099	∞
Temp.	101	103	105	110	120	130	160	200	240

Legrand[605]) fand für die gleichen Siedetemperaturen wesentlich höhere Konzentrationen (namentlich bei den konzentrierteren, höher siedenden Lösungen). Vermutlich kommt diesen Bestimmungen keine zu große Genauigkeit zu, da die störenden Einflüsse der Hydrolyse und N_2O-Bildung erhebliche Fehler durch Zersetzung der Lösung bedingen können. Bei den über ca. 130° liegenden Siedepunkten dürfte ein erheblicher Anteil des Totalgasdruckes von 1 Atm. auf die Hydrolysen- und Zersetzungsprodukte entfallen.

Gefrierpunktsmessungen an Ammoniumnitratlösungen haben Loomis[142]) und Jones und Caldwell[607]) ausgeführt.

g Salz in 100 cm³ Lösung	Δ	Mol in 1 l Lösung	Mol-Ern.	Autor
0,0801	—0,0358°	0,0100	3,6°	Loomis
0,2003	0,0873	0,0250	3,50	„
0,4006	0,1737	0,0500	3,47	„
0,8011	0,3424	0,1000	3,42	„
1,602	0,6641	0,2000	3,32	„
4,006	1,629	0,500	3,26	Jones u. Caldwell
8,012	3,136	1,000	3,14	„
6,024	5,996	2,000	3,00	Loomis
18,072	8,720	3,000	2,91	„

S. ferner Guthrie[97]), Rüdorff[609]), Tollinger[610]), Raoult[140]), de Coppet.[94]) Der kryohydratische Punkt liegt nach de Coppet[94]) bei —17,35°, die Lösung enthält auf 100 g Wasser 70,0 g Salz (Bodenkörper: Eis und

β-rhombisches Salz). Guthrie[97]) fand für den Kryopunkt $-17{,}2^\circ$ und 78 g Salz auf 100 g Wasser.

Für die elektrische Leitfähigkeit der wäßrigen Ammoniumnitratlösungen liegen zahlreiche Messungen vor:

t = 18°			(Kohlrausch[595]))		
%	g Äq./l = 1000 η	d_4^{15}	$10^4 \varkappa$	$\Lambda = \frac{\varkappa}{\eta}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{dt}\right)_{22}$
5	0,637	1,0201	590	92,6	0,0203
10	1,301	1,0419	1117	85,9	194
20	2,711	1,0860	2060	76,0	179
30	4,233	1,1304	2841	67,1	168
40	5,882	1,1780	3373	57,3	160
50	7,664	1,2279	3633	47,4	156

t = 18° (Foster[611]))			
g-Äq./l	Λ	g-Äq./l	Λ
0,0001	126,1	0,01	118,0
0,0002	126,0	0,03	113,0
0,0006	125,3	0,05	110,0
0,001	124,5	0,1	106,6
0,002	123,0	0,5	94,5
0,006	119,6	1,0	88,8

Stellen wir die spez. Leitfähigkeit als quadratische Funktion der Temperatur dar: $\varkappa_t = \varkappa_0(1 + c_1 t + c_2 t^2)$, so ist nach Kohlrausch und Grotrian[104]) für die 49,3 proz. Lösung zu setzen:

$$\varkappa_0 = 2561;\ c_1 \cdot 10^4 = 235;\ c_2 \cdot 10^6 = 19,$$

gültig von 0 bis 40°. Die folgende Tabelle enthält die Molekularleitfähigkeiten von Lösungen des Salzes bei verschiedenen Temperaturen nach Messungen von Jones und seinen Mitarbeitern[612, 445]), sowie die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissoziationsgrade α.

v	0° Λ	0° α	9° Λ	9° α	25° Λ	25° α	35° Λ	35° α
1	55,3	70,9	67,4	66,9	93,9	68,1	111,7	64,4
2	58,3	74,8	73,2	72,7	101,0	73,3	—	—
4	61,2	78,1	77,7	77,2	107,0	77,7	127,8	73,6
10	64,3	82,0	82,7	82,1	114,5	83,1	137,2	79,0
20	68,1	87,3	86,8	86,2	119,6	86,8	142,9	82,3
40	69,6	89,3	88,3	87,7	123,5	89,6	148,4	85,5
100	70,2	90,0	90,0	89,4	126,8	92,0	152,2	87,7
200	73,7	94,5	93,2	92,6	129,9	94,3	155,3	89,5
400	71,3	91,4	94,9	94,2	131,7	95,6	164,1	94,5
1000	75,8	98,4	100,7	100,0	137,2	99,6	173,6	100,0
2000	78,0	100,0	99,0	98,3	137,8	100,0	170,8	98,4
Λ_∞	78,0		100,7		137,8		170,8	

Messungen über ein sehr großes Temperatur- und Konzentrationsgebiet hat Gorke[284]) ausgeführt. Die folgende Tabelle enthält die Zahlen für $\varkappa \cdot 10^4$.

% Salz in Lösung	0°	10°	18°	25°	40°	60°	85°	100°
2,00	170,3	216,0	258,5	269,2	383,6	502,0	649,7	736,0
5,00	398,7	503,0	595,2	683,1	873,3	1135	1456	1643
10,00	701,2	964,1	1131	1282	1623	2077	2637	2962
19,77	1444	1787	2068	2317	2904	3664	4598	5106
30,33	2053	2509	2886	3218	3940	4897	6063	6733
40,15	2400	2981	3402	3780	4586	5643	6895	7574
50,15	2650	3190	3635	4030	4875	5970	7257	8000
59,94	—	3100	3511	3894	4714	5795	7081	7796

S. auch die historisch interessanten Angaben von Long[132]), Bouty[613]) und Arrhenius.[248]) Durch Zusatz von Nichtelektrolyten wird die Leitfähigkeit verringert. Ist l_0 die Leitfähigkeit in reinem Wasser, l diejenige bei Zusatz von x Volumprozenten des Nichtelektrolyten, so läßt sich bei nicht zu großen Werten von x die Formel

$$l = l_0 \left(1 - x\frac{\alpha}{2}\right)^2$$

gut bestätigen und der Koeffizient $\alpha \cdot 10^3$ hat in $^1/_{40}$ n NH_4NO_3-Lösung bei 25° für

	Methylalk.	Äthylalk.	Isopropylalk.	Äther	Aceton	Rohrzucker
die Werte	15,7	21,0	24,6	18,1	14,1	27,9

(Arrhenius[203])).

Schließen wir aus den kryoskopischen Bestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen auf den Ionisationszustand des Ammoniumnitrats, so ergibt sich in qualitativer Übereinstimmung, daß Ammoniumnitrat, wie nach dem Charakter seiner beiden Ionen-Komponenten zu erwarten, ein sehr starker Elektrolyt ist. Die quantitative Übereinstimmung ist jedoch, namentlich bei Konzentrationen $>$2n mangelhaft, wie die folgende Tabelle erkennen läßt. Die Werte α_Δ sind für 1 bis 0,1 n den Messungen von Loomis und Jones und Caldwell (s. o.) entnommen, die Werte α_λ im gleichen Konzentrationsgebiet den Leitfähigkeiten bei 0° nach Jones. Die Werte für 2, 3 und 4 n sind von Kistiakowski[151]) nach älteren Messungen zusammengestellt.

n	α_Δ	α_λ	n	α_Δ	α_λ
0,01	0,95	0,90	1,0	0,70	0,71
0,025	0,89	0,89	2,0	0,53	0,63*
0,05	0,88	0,87	3,0	0,41	0,59*
0,1	0,85	0,82	4,0	0,31	0,56*
0,5	0,76	0,75			

Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die mit * angemerkten Dissoziationsgrade aus Leitfähigkeiten bei Zimmertemperatur berechnet sind. Vgl. auch Arrhenius.[150])

Als starker Elektrolyt folgt Ammoniumnitrat dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz nicht. Aber auch den von Rudolphi, van't Hoff und Storch gegebenen Zustandsgleichungen für Lösungen schließt es sich in seinem Ionisationsverhalten nicht an. Ein besserer Anschluß wird jedoch, wie Gorke[284]) fand, erreicht, wenn man nicht die Leitfähigkeiten selbst für die Bestimmung des Dissoziationsgrades benutzt, sondern der Änderung der Ionenbeweglichkeiten bei hohen Salzkonzentrationen durch Fluiditätsverminderung des

Mediums Rechnung trägt, also statt Δ, stets Δ $F_{H_2O}/F_{Lösung}$ in die Zustandsgleichung einführt. Die folgende Tabelle zeigt, daß die van't Hoffsche Konstante K bei Anwendung dieser Korrektur einen wesentlich geringeren Gang zeigt.

Salz in Proz.	Mol/l	Δ_{18}	F_{18}	$\Delta_{18} \frac{F_{H_2O}}{F_{Lsg.}}$	α korr.	K unkorr.	K korr.
0	0,000	126,2	0,8460	126,2	1,000	—	—
2,00	0,251	102,7	0,859	101,1	0,801	2,01	1,78
5,00	0,637	93,4	0,873	90,5	0,717	1,95	1,54
10,00	1,298	80,9	0,907	81,1	0,643	2,09	1,64
19,77	2,675	77,3	0,909	72,0	0,570	2,02	1,64
30,33	4,281	67,4	0,861	66,0	0,523	1,73	1,60
40,15	5,904	57,6	0,787	61,9	0,491	1,54	1,65
50,15	7,681	47,3	0,660	60,6	0,479	1,01	1,70
59,94	9,587	36,6	0,520	59,6	0,472	1,08	1,88

Über Fluidität und Leitvermögen von NH_4NO_3-Lösungen siehe auch Dennhardt.[204])

Die Zersetzungsspannung der 1 n-Lösung an Pt-Elektroden ist nach Le Blanc[6]) bei Zimmertemperatur 2,08 Volt; sie ist etwa 0,08 Volt kleiner als die des K- und Na-Nitrats.

Die hydrolytische Spaltung der wäßrigen Ammoniumnitratlösung ist entsprechend der großen Stärke der HNO_3 nur sehr gering und wird erst beim Erhitzen der Lösungen leicht erkennbar. Immerhin kann man, wie Dibbits[10]) zeigte, bereits bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniumnitratlösungen wie allen anderen NH_4-Salzlösungen beim Durchleiten eines Gasstromes NH_3 entziehen. Veley[14]) ermittelte nach seiner S. 245 beschriebenen Methode den relativen Hydrolysengrad gegenüber andern NH_4-Salzen. Aber in diesem speziellen Falle scheint sie auch kein relatives Maß zu geben, denn die nach der gleichen Methode gefundenen Hydrolysengrade des Bromids, Chlorids, Sulfats, Benzoats, Salicylats usw. sind viel kleiner, und Veley meint selbst, daß im Falle des Nitrats störende Nebenreaktionen beim Kochen eingetreten seien.

Chemisches Verhalten der wäßrigen Lösung. Ammoniumnitratlösungen erleiden in Berührung mit vielen Metallen Reduktion. Eisen wird ohne Entwicklung von Wasserstoff gelöst. Dagegen bilden sich, je nach den äußern Umständen, Nitrite und Hyponitrite, daneben auch N_2 (aus $NH_4^{\cdot}$ und NO_2'!) (Ramann[617])). Cadmium wird unter Bildung eines komplexen Nitrits leicht angegriffen (Morin[618])). Zn, Mg, Ni, Cu und Pb reagieren langsam, Fe, Al, Ag, Hg nicht merklich.[616])

In Äthylalkohol ist Ammoniumnitrat im Vergleich zu seiner Wasserlöslichkeit nur wenig löslich. Nach de Bruyn[179]) lösen 100 Teile Alkohol bei 20,5° 3,8 Teile Nitrat; in kochendem Alkohol löst es sich zu etwa gleichen Teilen (Wenzel). Nach Schiff und Monsacchi[84]) lösen 21,5 Teile 99,5prozentigen Alkohols bei 14° 1 Teil NH_4NO_3. Durch Wasserzusatz steigt die Löslichkeit. Nach Pohl[619]) löst sich ein Teil Salz bei 25° in 2,293 Teilen Alkohol von 66,8 Gewichtsprozent.

Für die Löslichkeit von Ammoniumnitrat in absolutem Alkohol und Alkohol-Wasser-Gemengen stellt Fleckenstein[794]) nach eignen Untersuchungen folgende Interpolationstabelle zusammen:

% Alkohol	S_{20^0}	S_{25^0}	S_{40^0}	S_{45^0}	S_{50^0}	S_{55^0}	S_{60^0}	S_{65^0}	S_{70^0}	S_{75^0}	S_{80^0}
100	3,8	4,5	5,25	5,9	6,4	7,0	7,7	8,2	8,9	9,5	10,1
93,69	8,8	9,8	11,0	12,0	13,1	14,5	15,8	17,8	20,2	23,1	26,0
86,77	13,5	16,2	18,8	21,2	24,0	27,0	30,3	34,5	40,0	47,2	55,0
76,12	30,2	35,1	40,5	46,5	53,6	62,0	71,0	81,0	—	—	—
62,82	60,0	69,5	79,5	91,4	104,0	116,6	—	—	—	—	—
51,65	—	102,0	114,0	138,0	144,0	161,5	181,4	205,0	—	—	—
40,87	120,2	136,4	152,8	170,0	189,6	213,0	240,5	271,4	—	—	—
25,81	—	179,0	196,0	217,0	242,5	272,0	310,0	—	—	—	—
0	231,0	254,0	277,0	314,0	—	—	—	—	—	—	—

S ist die Löslichkeit des Salzes in 100 Teilen Lösungsmittel. Ähnlich wie beim Ammoniumsulfat wurden auch hier Entmischungserscheinungen beobachtet, deren nähere Bedingungen Fleckenstein festgestellt hat.

Gerlach[621]) fand folgende Werte für die Dichte der alkoholischen Lösungen bei 15°:

Gew.-Proz. NH_4NO_3	0	2	4	6
Spez. Gew.	0,83904	0,84746	0,85604	0,86524

Die Dichteänderung einer 2,59 g Salz in 100 g Alkohol enthaltenden Lösung mit der Temperatur bestimmten Tammann und Hirschberg.[226])

Alkohol von 0° = 1.

t:	10°	20°	30°
d:	1,01015	1,02058	1,03116

Die Löslichkeit in Methylalkohol ist größer als die im Äthylalkohol. Nach de Bruyn[179]) lösen 100 g des ersteren bei 18,5° 16,3 g, bei 20,5° 17,1 g NH_4NO_3. Nach Schiff und Monsacchi[84]) enthält die in 99,5-prozentigem Methylalkohol ($d_4^{20} = 0,7965$) bei 14° gesättigte Lösung 13,98 Proz. Die 12prozentige Lösung hat das spez. Gew. d_4^{20}=0,8561. Darnach findet beim Auflösen in Methylalkohol eine Volumkontraktion statt, im Gegensatz zur wäßrigen Lösung. Die Kontraktion beträgt 0,628 für 100 Volume der Komponenten.

Für die Löslichkeit von NH_4NO_3 in reinem Methylalkohol und wäßrigen Mischungen desselben gibt Fleckenstein[794]) auf Grund eigner Versuche folgende Interpolationstabelle:

% Alkohol	S_{20^0}	S_{25^0}	S_{40^0}	S_{45^0}	S_{50^0}	S_{55^0}	S_{60^0}
100	20,0	22,8	25,1	28,0	31,5	35,4	39,6
83,75	41,0	47,2	54,4	62,3	71,6	82,0	94,0
73,64	60,0	70,1	81,0	92,5	105.0	119,0	135,6
60,39	92,5	105,0	118,3	134,0	151,0	169,8	190,4
53,23	117,2	133,0	150,5	169,5	191,0	215,0	242,0
24,83	—	200,0	221,0	244,0	270,3	299,0	—
0	231,0	254,0	277,0	314,0	—	—	—

S ist die Löslichkeit des Salzes in 100 Teilen Lösungmittel.

Die molekulare magnetische Drehung der 5,68prozentigen methylalkoholischen Lösung beträgt nach Humburg[596]) 2,208, die der 13,25prozentigen 2,184. Die molekularen Leitfähigkeiten wurden in denselben Lösungen zu 36,14 bezw. 33,54 gefunden.

In Aceton ist Ammoniumnitrat sehr leicht löslich.[622])

Ammoniumnitrat und Ammoniak (Diverssche Flüssigkeit). Sehr bemerkenswert ist das Verhalten des Ammoniaks zum festen Ammoniumnitrat,

das zuerst von Divers[624]) untersucht worden ist. Leitet man trockenes NH_3-Gas über NH_4NO_3, so werden beträchtliche Gasmengen absorbiert und es entsteht eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, deren Zusammensetzung sich mit Temperatur und Druck, bei welchen die Absorption stattfand, ändert. Der Vorgang ähnelt dem Zerfließen eines Salzes in feuchter Luft. Die Verflüssigung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, erfolgt jedoch rascher, wenn man mit Eis kühlt. Die bei gegebener Temperatur mit NH_3 gesättigte Flüssigkeit vermag noch Nitrat zu lösen. Bei Temperaturerhöhung wird die Aufnahmefähigkeit für NH_4NO_3 größer, während letzteres an Absorptionsvermögen für NH_3 verliert (analog Systemen aus Salz und Wasser). Bei 0° kann das Nitrat unter gewöhnlichem Druck die Hälfte seines Gewichts an NH_3 kondensieren, während zu seiner völligen Verflüssigung nur $\frac{1}{4}$ seiner Gewichtsmenge nötig ist. Über 23° findet keine Absorption mehr statt, hier scheint also der NH_3-Druck der an NH_4NO_3 gesättigten Flüssigkeit größer als 1 Atm. zu werden. Bei 23° sind zur Verflüssigung von 26 Teilen Ammoniumnitrat 100 Teile NH_3 nötig.

Etwas genauer sind die Absorptionsverhältnisse von Raoult[625]) untersucht worden; nach ihm findet die Verflüssigung bei allen Temperaturen zwischen —15° und +25° statt. 100 g trockenes NH_4NO_3 absorbieren bei 760 mm Druck die in der folgenden Tabelle verzeichneten NH_3-Mengen:

Temp. in ° C	Absorb. NH_3 in g	Zustand des Produkts	Entspricht der emp. Zusammensetzung
—10°	42,50	flüssig	—
0	35,00	„	$NH_4NO_3 . 2NH_3$
+12	33,00	„	—
+18	31,50	„	—
+28	23,25	„	—
+28,5	21,25	wird fest	$NH_4NO_3 . NH_3$
+29	20,90	fest	—
+30,5	17,50	„	—
+40,5	6,00	„	—
+79	0,50	„	—

Troost[626]) glaubte zwei definierte Ammoniakate, nämlich

$$2NH_4NO_3 \cdot 3NH_3 \text{ und } NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$$

unter den mannigfachen, kontinuierlich variierenden Mischungsverhältnissen aufgefunden zu haben und gibt auch die Dissoziationsdrucke der Schmelze der ersteren an, obwohl hier gar kein vollständiges Gleichgewicht vorzuliegen scheint (Abscheidung einer festen Phase wird nicht erwähnt!). Auch Raoult[625]) neigte der Ansicht zu, daß bestimmte Verbindungen vorliegen. Er stützte seine Ansicht durch die Feststellung, daß das Höchstgewicht des verflüssigbaren NH_3 zwischen 0 und 12° sowie 18 und 30° sehr rasch sinkt, dagegen zwischen 12 und 18° ziemlich konstant ist. 100 g NH_4NO_3 absorbieren

bei	0°	6°	12°	18°	24°	30°
g NH_3	48,1	42,0	32,8	32,0	28,0	18,0

In dem letztgenannten Intervall entspricht die empirische Zusammensetzung etwa der Formel $2NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$; somit glaubt Raoult die Existenz der von Troost angegebenen Verbindung ebenfalls zu erweisen; diese Schlußweise ist natürlich keineswegs bindend. In neuerer Zeit konnte Kuriloff[627]) zeigen, daß nur ein definiertes festes Ammoniakat, nämlich $NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$,

stabil existiert und daß sein Existenzgebiet etwa —40° zur oberen Grenze hat. Kuriloff bestimmte die Temperaturen, bei denen sich aus Mischungen von bestimmter Zusammensetzung eine feste Phase auszuscheiden begann:

Mol NH_4NO_3 in 100 Mol ($NH_4NO_3 + NH_3$)	Erstarrungspunkt
100	ca. 168°
74,2	109,8
67,3	94,0
53,8	68,8
47,0	35,9
45,9	33,3
38,3	0°
36,9	—10,5
32,3	—30,0
13,9	—44,5
6,25	—60
0	ca. —80

Die nach diesen Bestimmungen gezeichnete*) Erstarrungskurve (Fig. 4) ist folgendermaßen zu interpretieren:

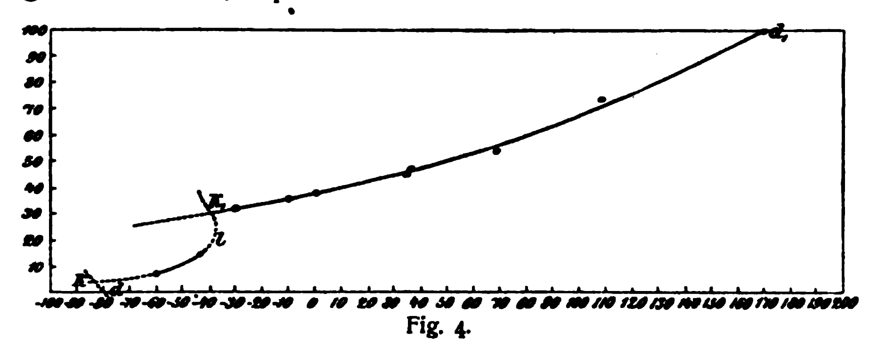


Fig. 4.

Längs $K_1 d_1$ ist festes NH_4NO_3 im Gleichgewicht mit seinen gesättigten Lösungen in flüssigem NH_3. Daß NH_3 noch bei diesen Temperaturen als flüssiges Lösungsmittel unter gewöhnlichen Drucken fungieren kann, ist der großen, durch das gelöste Salz hervorgerufenen Dampfdruckdepression zuzuschreiben. In dem eutektischen Quadrupelpunkte K_1 sind NH_4NO_3 und ein festes Ammoniakat Bodenkörper. Die Erstarrungskurve des letzteren ist $K_1 lK$ und die Lage ihres Temperaturmaximums l (—40°, 25 Mol-Proz. NH_4NO_3, 75 Mol-Proz. NH_3), das allerdings nur durch graphische Interpolation ermittelt ist, deutet darauf hin, daß K_1K die Löslichkeitskurve des Ammoniakats $NH_4NO_3 \cdot 3NH_3$ ist. In dem eutektischen Quadrupelpunkte K tritt festes NH_3 neben dem Ammoniakat als Bodenkörper auf. K muß dann mit dem Erstarrungspunkte des reinen NH_3 durch die Löslichkeitskurve von NH_3 in NH_4NO_3 (bezw. in Ammoniakat) verbunden sein.

Somit sind die bei gewöhnlicher Temperatur durch Vereinigung von NH_3 und NH_4NO_3 entstehenden Flüssigkeiten nichts anderes als Lösungen von NH_4NO_3 und NH_3 ineinander, eine Auffassung, die auch Divers, wie er im Anschluß an die Kuriloffsche Arbeit bemerkt[628]), stets vertreten hat. Der Schmelzpunkt des Salzes ist durch gelöstes NH_3 stark erniedrigt, der Siede-

*) Die gestrichelten Teile der Kurve sind intrapoliert.

punkt des NH_3 durch gelöstes Salz stark erhöht, da die gegenseitige Löslichkeit sehr groß ist. Die Anwendung der van't Hoffschen Lösungsgesetze zur Ermittelung des beiderseitigen Molekularzustandes steht noch aus.

Die Verflüssigung des NH_3 ist mit einer Wärmeabsorption, die Auflösung des Nitrats mit Wärmeabgabe verbunden; doch liegen die quantitativen Verhältnisse so, daß beim Zerfließen des Nitrats stets Wärme frei wird, die Lösungswärme des Salzes ist also geringer als die Kondensationswärme von NH_3, wenn letzteres den Partialdruck 1 Atm. erhalten soll.

Die Dichte einiger solcher Lösungen haben nach Divers[624]) bei 15,5° folgende Werte:

g NH_3 in 1000 g Nitrat	$d^{15,5}$	g NH_3 in 1000 g Nitrat	$d^{15,5}$
495,5	1,0725	316,5	1,1671
392,5	1,1200	281,5	1,1917
385,0	1,1261	272,0	1,1990
334,0	1,1559		

Schröder[629]) bestimmte die Molekularleitfähigkeit des Ammoniumnitrats für einige Mischungsverhältnisse:

t	18°	17,8°	17,8°
Proz. NH_4NO_3	12,25	18,75	26,20
v	936,8	587	388,3
Λ	110,6	100,8	83,17

Bei der Elektrolyse entweicht nach Divers an der Anode N_2, an der Kathode das dreifache Volumen H_2.

Auch in chemischer Hinsicht verhält sich die Diverssche Flüssigkeit wie eine Lösung von Nitrat in verflüssigtem NH_3. Sie besitzt im allgemeinen ein dem flüssigen NH_3 sehr ähnliches Lösungsvermögen. In vielen Fällen treten beim Lösen auch chemische Umsetzungen ein. Divers hat sehr viele Stoffe diesbezüglich qualitativ untersucht; hier können nur einige Angaben herausgegriffen werden; im übrigen sei auf die Originalarbeiten von Divers[624]) und die Zusammenstellung bei Bronn[630]) verwiesen.

Brom löst sich unter N_2-Entbindung; beim Zusatz von Jod erstarrt die Masse allmählich, vielleicht bildet sich die Millonsche Verbindung $N_2H_6J_2$. K, Na, Cd, Mg, Zn und Cd (siehe auch Arth[631]) und Divers[632])) lösen sich unter Reduktion des Nitrats zu Nitrit; Kalium verbrennt dabei wie auf Wasser unter Feuererscheinung. KCl, NaCl, KNO_3, $HgCl_2$, NH_4Br, NH_4J, $(NH_4)_2C_2O_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $CaCO_3$ u. a. sind wenig löslich, leicht löslich dagegen z. B. NH_4-Carbonat, $PbCl_2$, PbJ_2, $Pb(NO_3)_2$, $CaCl_2$, KNO_2, $CaCl_2$, $NaNO_3$, AgCl.

Saure Nitrate. Ammoniumnitrat ist imstande, freie Salpetersäure durch Komplexbindung anzulagern und so saure Nitrate zu bilden. Nach Ditte[633]) entstehen aus festem NH_4NO_3 und wasserfreier Salpetersäure die Nitrate $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$ (Sm. +18°) und $NH_4NO_3 \cdot HNO_3$ (Sm. +9°). Auf Komplexbildung in wäßriger Lösung deuten auch Löslichkeitsversuche von Engel[634]); die Löslichkeit von NH_4NO_3 in Wasser wird durch HNO_3-Zusatz anfangs herabgesetzt, erreicht aber bei steigendem HNO_3-Gehalt der Lösung ein Minimum und steigt dann wieder: während zuerst der gleichionige Zusatz eine Löslichkeitsdepression hervorruft, wird dieser Einfluß bei starker HNO_3-Konzentration von der — offenbar nicht sehr starken — Komplexbildung überkompensiert.

Eine genaue Untersuchung über die Existenzbedingungen der im System HNO_3—NH_4NO_3 auftretenden Verbindungen verdanken wir Groschuff.[635]) Seine Angaben erweitern und korrigieren die zum Teil wenig exakten Mitteilungen Dittes. Groschuff stellte das Trinitrat $NH_4NO_3 \cdot 2HNO_3$ dar, indem er 1 Mol NH_4NO_3 in 2 Mol fast wasserfreier HNO_3 löste und abkühlen ließ. Es kristallisierten prismatische Nadeln aus, die bei 29—30° konstant schmolzen. In Fig. 5*) ist NO_3NH_4 die Löslichkeits-(Schmelz-)kurve dieses Nitrats in HNO_3. Im eutektischen Punkte tritt als feste Phase das neutrale Nitrat hinzu, dessen Löslichkeitskurve ein Temperaturmaximum ent-

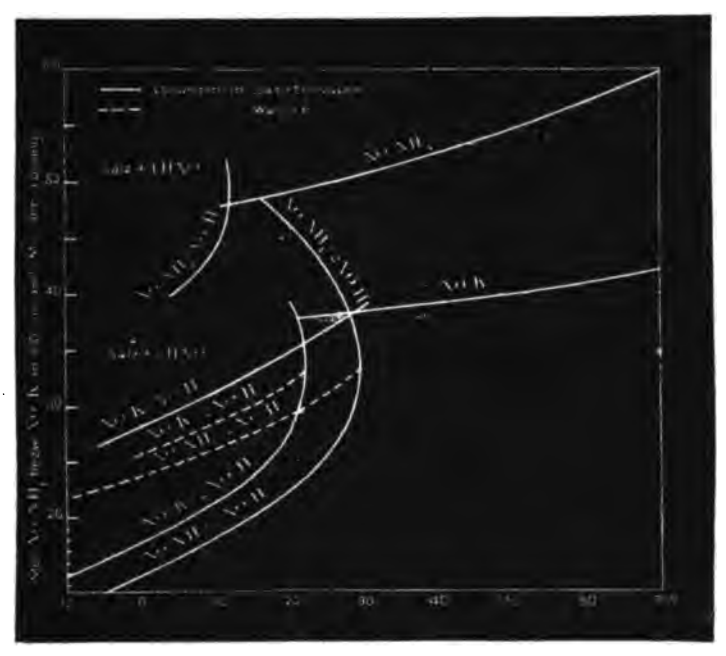


Fig. 5.

hält; dieses ist der Schmelzpunkt des reinen Trinitrats. Löst man in der Schmelze desselben ein Mol NH_4NO_3, so gelangt man im allgemeinen beim langsamen Abkühlen schließlich zu dem schon erwähnten eutektischen Punkte (16°) und erhält nur eine Abscheidung von Trinitrat neben Mononitrat. Kühlt man dagegen rasch bis auf 10° ab, so läßt sich bei einiger Vorsicht die Abscheidung des eutektischen Gemisches vermeiden und man gelangt auf die Schmelzkurve des (instabilen) Dinitrats $NH_4NO_3 \cdot HNO_3$, wenn man nunmehr langsam bis auf 6° abkühlt. Das Dinitrat bildet unregelmäßige sechseckige Tafeln. Bei 11,5° wandelt es sich in NH_4NO_3 und dessen gesättigte Lösung in HNO_3 um. Sein Schmelzpunkt dürfte bei 12° liegen, da seine Schmelzkurve die Ordinate: 50 Mol NH_4NO_3 in 100 Mol (NH_4NO_3 + HNO_3) bei diesem Punkte zu treffen scheint.

Das Dinitrat zerfällt mit Wasser. Die Löslichkeit des Trinitrats in

*) Fig. 5 enthält gleichzeitig eine Darstellung der entsprechenden Verhältnisse beim K-Salz.

Wasser konnte dagegen bestimmt werden; die Löslichkeitskurve endigt im Schmelzpunkt des reinen Trinitrats.

Über die Leitfähigkeit von NH_4NO_3-Lösungen in HNO_3 siehe Bouty.[635]

Ammoniumhypophosphit, $NH_4H_2PO_2$, ist zuerst von Wurtz[636] dargestellt worden durch doppelte Umsetzung von Bariumhypophosphit und Ammoniumsulfat, Eindampfen der Lösung und Ausziehen des Rückstandes mit heißem Alkohol. Nach Wurtz entstehen hexagonale Blättchen, nach Beckenkamp[637] rhombische Tafeln, a:b:c = 0,5276:1:1,5137, die weniger zerfließlich als das K-Salz sind. Schmelzpunkt 100°. Beim weiteren Erhitzen zersetzt es sich in NH_3, H_2O und entzündlichen Phosphorwasserstoff (Wurtz). In absolutem Alkohol ist das Salz äußerst löslich (Dulong).

Ammoniumphosphit, $(NH_4)_2HPO_3$, entsteht aus der mit NH_3 im Überschuß versetzten Lösung von H_3PO_3 beim Verdunsten über H_2SO_4 in vierseitigen Säulen (Fourcroy und Vauquelin, H. Rose[638]). Amat[639] erhielt das Salz als weißes Pulver durch Überleiten von NH_3 über das Monoammoniumsalz bei 80—100°. Auch bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphortrioxyd bei Gegenwart von Wasser entsteht es. Das sehr zerfließliche Salz gibt leicht H_2O und NH_3 ab, beim starken Erhitzen entsteht auch PH_3 und H_3PO_4 (Rose). — Löst man ein g-Äquivalent des Salzes (m Gramm) in 2000—m Gramm Wasser von 20°, so nimmt das Volumen der Flüssigkeit um 26,7 cm³ zu.[83]

Ammoniumdihydrophosphit, $NH_4H_2PO_3$, saures Phosphit, wurde von Amat[639] erhalten, indem er phosphorige Säure mit NH_3 bis zum Farbumschlag von Methylorange neutralisierte und die Lösung eindampfte. Das Salz bildet monokline Prismen, die bei ca. 123° schmelzen. Bei 145° entweicht merklich NH_3, erst bei höherer Temperatur Phosphorwasserstoff. Bei Gegenwart von Wasser tritt nach Dufet[641] schon bei 100° starke Abgabe von NH_3 ein. 1 Teil Wasser löst

bei	0	14,5	31°
	1,71	1,9	2,60 Teile Salz.[639]

Kryoskopische Messungen deuten auf vorherrschend binäre Dissoziation:

g Salz in 100 g Wasser	Δt	i
1,0220	0,365	1,89
2,0849	0,725	1,82
3,1165	1,075	1,81 Sabanejeff[495]

Saures Ammoniumphosphit ist isomer mit Hydroxylaminhypophosphit.[495]

Ammoniumhypophosphate. Neutrales Hypophosphat, $(NH_4)_4P_2O_6$, wahrscheinlich mit $1H_2O$, erhielt Salzer[642], indem er eine mindestens 5prozentige Lösung von Unterphosphorsäure mit überschüssigem NH_3 versetzte, in quadratischen Säulen. Die Kristalle geben an der Luft leicht NH_3 ab und werden milchig. Das Salz löst sich in der 30fachen Menge Wasser. Die Lösung reagiert stark alkalisch. Beim Erwärmen entweicht Wasserstoff unter Selbstentzündung, jedenfalls infolge beigemengten Phosphorwasserstoffs.

Dihydrosubphosphat, $(NH_4)_2H_2P_2O_6$, entsteht durch Ammoniakabspaltung aus dem vorigen Salz, wenn man dessen Lösung so lange kocht, bis keine merkliche NH_3-Mengen mehr entweichen. Es kristallisiert rhombisch, isomorph mit Trikaliumdisubphosphat $K_3H_5(P_2O_6)_2 \cdot 2H_2O$. Das halbsaure

Ammoniumsalz ist sehr stabil; selbst bei längerem Erhizen auf 160° erleidet es keinen nennenswerten Gewichtsverlust (Salzer[642, 643]). Es schmilzt bei 170° (Sabanejeff[495]). Es löst sich in 14 Teilen kalten und 4 Teilen kochenden Wassers. Kryoskopische Bestimmungen von Sabanejeff weisen auf ternäre Dissoziation hin:

g Salz in 100 g H_2O	Δt	i
1,064	0,310	3,09
2,018	0,490	2,52
3,204	0,725	2,35

Das Dihydrosubphosphat ist isomer mit saurem Hydrazinphosphit $N_2H_4(H_3PO_3)_2$.[495])

Trihydrosubphosphat, $NH_4H_3P_2O_6$, entsteht beim Eindampfen der entsprechend zusammengesetzten Lösung in Kristallkörnchen, die allerdings nur angenähert der genannten Zusammensetzung entsprechen (Salzer[643]).

Ammoniumphosphate. Neutrales Phosphat, $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$, scheidet sich aus konzentrierter ammoniakalischer Lösung beim Abkühlen ab. Nach Sestini[644]) erhält man beim Verdunsten der Lösung in einer NH_3-Atmosphäre über Ätzkalk Kristalle mit $5H_2O$. Ein detailliertes Rezept zur Darstellung des Trihydrats siehe bei Schottländer[645]), der jedoch das Salz nicht als erster dargestellt hat.[646]) Es entstehen klare, vierflächige Prismen. Die Hydrolyse muß mindestens $^1/_3$ des vorhandenen NH_3 in seinen Lösungen freimachen, da auch das Monohydrophosphat noch hydrolysiert ist. Bei der Auflösung eines g-Äquivalents des Salzes (= m Gramm) in (2000— m) g Wasser von 20° findet eine Zunahme des Flüssigkeitsvolumens von 27,0 ccm statt.[83]) Bei der Einwirkung von Al auf die ammoniakalische Lösung wird Aluminiumphosphat in der Wärme gebildet, mit Zink Wasserstoff in Freiheit gesetzt.[647])

Monohydroammoniumphosphat, $(NH_4)_2HPO_4$, ist das gewöhnlich als Ammoniumphosphat bezeichnete Salz. Man erhält das feste Salz, indem man die mit NH_3 neutralisierte Lösung von Phosphorsäure unter stetem Zusatz von so viel NH_3 eindampft, daß die Lösung nicht sauer reagiert. Es bilden sich dann monokline Kristalle[648, 649, 650]), welche nach Schiff[651]) das spezifische Gewicht 1,619, nach Buignet[652]) 1,678 haben.

An der Luft gibt das Salz ziemlich leicht NH_3 ab und geht in das primäre Salz über. Bei 166° verläuft dieser Vorgang nach Knorres[653]) Beobachtungen bereits sehr rasch, bei höherem Erhitzen entsteht dann Pyrophosphat. In der auf 155° erhitzten Schmelze kann Trimetaphosphat nachgewiesen werden. Der Geschmack des Salzes ist kühlend und stechend. Es ist diamagnetisch.[655])

Die wäßrige Lösung, welche ursprünglich basisch reagiert, gibt beim Kochen rasch NH_3 ab, bis die Zusammensetzung des primären Salzes erreicht ist. In 4 Teilen kalten Wassers löst sich 1 Teil Salz, weniger dagegen in heißem. In Alkohol ist es nicht löslich.

Die Molekularrefraktion in verdünnter wäßriger Lösung fand Doumer[654]) zu 43,1.

Dihydroammoniumphosphat, $NH_4H_2PO_4$, bildet quadratische Kristalle. Trotz großer Ähnlichkeit der Kristallformen von KH_2PO_4 und $NH_4H_2PO_4$ ist die Mischbarkeit dieser Salze nach Krickmeyer[84]) sehr

beschränkt. Die eine der Mischungsgrenzen dürfte bei 5,5 Proz. KH_2PO_4 liegen. Kristalle mit vorwiegendem Kaligehalt konnten nicht erhalten werden. Spezifisches Gewicht nach Schiff[651]) 1,758, nach Schröder[235]) 1,779, nach Krickmeyer $d_4^{19} = 1,803$. Die Löslichkeit in Wasser ist geringer als die des sekundären Salzes.

Neutralisationswärme bei 13°:

$H_3PO_4aq + 1NH_3aq: + 13,8$ Cal ($H_3PO_4aq + 1NaOHaq: 14,8$ Cal)
$H_3PO_4aq + 2NH_3aq: + 23,14$ Cal
$H_3PO_4aq + 3NH_3aq: + 23,33$ „
$H_3PO_4aq + 6NH_3aq: + 23,70$ „
(Berthelot und Louguinine[656])).

Darnach wird in verdünnter wäßriger Lösung nur das erste der H-Ionen der Phosphorsäure nahezu vollkommen durch NH_3 neutralisiert, das zweite schon sehr unvollständig und das dritte H·-Ion so gut wie gar nicht, da die Dissoziation $HPO_4'' \longrightarrow PO_4''' + H^\cdot$ nur in äußerst geringem Maße stattfindet. Erst bei großem NH_3-Überschuß findet eine weitere Umsetzung statt.

Vogel[657]) hat die Ammoniumphosphate hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit als Düngemittel untersucht. In Gegenwart von Gips erwiesen sie sich als ganz unwirksam. Dies beruht nach Vogel auf der Umsetzung in Calciumphosphate, und zwar entstehen je nach Wahl des NH_4-Salzes primäres, sekundäres oder tertiäres Calciumphosphat. Warum auch das primäre Salz unwirksam ist, kann man nach dieser Erklärung nicht verstehen, da ja primäres Calciumphosphat recht löslich ist.

Doppelsalze. Lithiumammoniumphosphat, $(NH_4)_2LiPO_4$, bildet nach Berzelius[658]) wenig lösliche Kristallkörner.

Natriumammoniumphosphate. Neutrale Salze, $Na(NH_4)_2PO_4 \cdot 4H_2O$ ($5H_2O$?) und $Na(NH_4)_5(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$, werden von Uelsmann[659]) beschrieben. Ersteres Salz bildet sich in perlglänzenden Blättchen aus der mit NH_3 versetzten, kalt gesättigten Lösung von Phosphorsalz; in dieses geht es auch durch NH_3-Abgabe wieder leicht über. $Na(NH_4)_5(PO_4)_2 \cdot 6H_2O$ entsteht dagegen beim Lösen von Phosphorsalz in heißer NH_3-Lösung. Herzfeld und Feuerlein[660]) beschreiben auch ein Salz $NH_4Na_2PO_4$, wahrscheinlich mit $12H_2O$, das beim Einleiten von Ammoniakgas in eine konzentrierte Lösung von käuflichem phosphorsauren Natron als grobkristallinischer Niederschlag ausfällt.

Saures Salz, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$, unter dem Namen Phosphorsalz bekannt, sal microcosmicum, kommt in der Natur im Guano als Stercorit vor[661]) und kristallisiert auch beim Eindampfen von in Fäulnis übergegangenem Harn aus. Zur Darstellung löst man ca. 6 Teile sekundäres Na-Phosphat und 1 Teil NH_4Cl in heißem Wassser; beim Abkühlen kristallisiert das Salz aus, ist jedoch noch NaCl-haltig und muß zur Reinigung umkristallisiert werden. Natürlich kann man auch zur Darstellung von NH_4-Phosphat und Kochsalz ausgehen.

Das feste Salz bildet wasserhelle monokline Säulen[662]) vom spezifischen Gewicht 1,554 (Schiff[651])), deren Geschmack salzig und ammoniakalisch ist. An der Luft gibt es oberflächlich NH_3 ab. Beim Erhitzen entsteht zunächst unter NH_3-Abgabe NaH_2PO_4, dann Natriumhexametaphosphat. Es löst sich in 6 Teilen kalten und 1 Teil kochenden Wassers. Die übersättigte Lösung wird durch keine der Doppelsalzkomponenten zur Kristallisation gebracht.[663])

Die Lösungswärme eines Mols in 800 Mol H_2O beträgt nach Thomsen bei 18° —10,8 Cal. Die wäßrige Lösung gibt in der Wärme leicht NH_3 ab. Durch Dialyse läßt sich, wie van Bemmelen[664]) fand, NH_3 nur in sehr geringem Maße vom Salze trennen. Die Molekularrefraktion in verdünnter Lösung ist nach Doumer[654]) gleich 45. Über die Änderung des Leitvermögens mit wachsender Verdünnung siehe [248]).

In Alkohol ist Phosphorsalz wenig löslich.

Es findet in der qualitativen Analyse vielfach statt des Borax Verwendung, da es beim Erhitzen mit Metallsalzen charakteristisch gefärbte, glasartige Phosphate und Pyrophosphate (Phosphorsalzperlen) unter NH_3- und H_2O-Verlust bildet.[665])

$NaNH_4HPO_4 \cdot 5H_2O$ erhielt Uelsmann[655]) zufällig beim Verdunsten der Mutterlauge des Phosphorsalzes in langen Säulen.

Kaliumammoniumphosphat, $K_3(NH_4)_3H_6(PO_4)_4 \cdot 3H_2O$ (Filhol und Senderens[666])), ist sehr unbeständig.

Calciumammoniumphosphate, $CaNH_4PO_4 \cdot xH_2O$, erhielten Herzfeld und Feuerlein[660]) beim Einleiten von NH_3 in eine Auflösung von $CaHPO_4$ in Ammoniumcitrat. de Schulten[667]) erhielt Kristalle mit $7H_2O$, die dem monoklinen System angehörten, $a:b:c = 0{,}5256:1:0{,}5932$, $ac = 88^0 34^0$ und isomorph mit dem entsprechenden Arsenat waren.

Bariumammoniumphosphat wird in manchen Lehrbüchern[668]) erwähnt, doch gelang es Barthe[669]), weder ein Ba- noch ein Sr-Doppelsalz zu erhalten.

Ammoniummonometaphosphat, NH_4PO_3, entsteht nach Fleitmann[670]) durch längeres Erhitzen des Dimetaphosphats auf ca. 200°. Es ist in Wasser sehr wenig löslich. Über Di-, Tri- usw. Metaphosphate siehe beim Abschnitt Phosphor.

Ammoniumpyrophosphat. Das neutrale Salz, $(NH_4)_4P_2O_7$, wird erhalten, wenn man zur Lösung der Pyrophosphorsäure NH_3 im Überschuß und Alkohol zusetzt; nach einiger Zeit scheiden sich Kristallblättchen aus. Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und reagiert alkalisch (Schwarzenberg[671])). Das saure Salz, $(NH_4)_2H_2P_2O_7$, erhielt Schwarzenberg aus dem neutralen, indem er das letztere in Essigsäure löste und Alkohol zusetzte oder durch Wegkochen von NH_3. Die Lösung reagiert sauer.

Natriumammoniumpyrophosphat, $Na_2(NH_4)_2P_2O_7$, mit $5H_2O$ nach Schwarzenberg[671]), mit $6H_2O$ nach Rammelsberg[672]), entsteht aus der mit NH_3 versetzten Lösung von $Na_2H_2P_2O_7$ in monoklinen Prismen. Es ist in Wasser löslich.

Kaliumammoniumhydropyrophosphat, $K_2NH_4HP_2O_7 \cdot {}^1/_2 H_2O$ (Schwarzenberg), wird analog dem vorigen Salz in zerfließlichen Nadeln erhalten. Die Formel ist auffällig, da $H_4P_2O_7$ sonst seine H-Atome nur paarweise substituieren läßt. Nach Ansicht Retgers'[673]) handelt es sich jedoch nur um eine isomorphe Mischung der Einzelsalze.

Ammoniumarsenite. Löst man As_2O_3 in NH_3-Lösung bei 70 bis 80°, so scheiden sich beim Erkalten Kristalle von NH_4AsO_2 in nadelförmigen Kristallen aus.[674]) Beim Übergießen von As_2O_3 mit konzentrierter NH_3-Lösung sollen Kristalle der Zusammensetzung $2(NH_4)_2O \cdot As_2O_3$ entstehen, die jedoch an der Luft alles NH_3 verlieren.[675, 676])

Ammoniumarsenate. Das neutrale und die beiden sauren Salze sind von Mitscherlich dargestellt worden.

$(NH_4)_3AsO_4$ scheidet sich als ein ziemlich schwer lösliches Salz aus, wenn man die konzentrierten Lösungen des Mono- und Dihydroarsenats mit einem Überschuß von NH_3 versetzt. Die Lösung des Salzes ist natürlich stark basisch durch Hydrolyse. Zn und Al entwickeln aus ihr Wasserstoff und Arsenwasserstoff.[677] Beim Lösen eines g-Äq. (= m Gramm) des Salzes in (2000 — m) g Wasser nimmt das Volumen der Flüssigkeit um 27,4 ccm bei 20° zu (Ostwald[83]).

$(NH_4)_2HAsO_4$ fällt aus einer ziemlich konzentrierten Auflösung von Arsensaure in konzentrierter NH_3-Lösung allmählich aus.[678]

$NH_4H_2AsO_4$ entsteht aus dem vorigen Salz durch NH_3-Verlust oder durch Arsensäurezusatz zur Lösung. Die Dichte der Kristalle ist bei 9,1°: 2,3105 (Muthmann[679]), nach Schröder[680]) 2,307.

Doppelsalze. Na-NH_4-Arsenate. Es werden die Doppelsalze $NH_4NaHAsO_4 \cdot 4H_2O$ (Mitscherlich), $Na(NH_4)_2AsO_4 \cdot 4H_2O$ (Uelsmann) und $Na_3AsO_4 \cdot (NH_4)_3AsO_4 \cdot 2H_3AsO_4 \cdot 6H_2O$ (Filhol und Senderens[681])) erwähnt.

Calciumammoniumarsenat, $CaNH_4AsO_4$. Über den Kristallwassergehalt werden verschiedene Angaben gemacht. Nach älteren Angaben enthält das Salz $6H_2O$, während Bloxam[682]), Haslam[683]) u. a. $7H_2O$ angeben; nach Field[684]) auch mit $\frac{1}{2}H_2O$. Es ist in Wasser wenig löslich, 0,2 g in 1000 g Wasser (Field). Nach de Schulten[685]) bildet das Doppelsalz monokline Kristalle; $d^{15} = 1,905$.

Saure Calciumammmoniumarsenate. $CaHAsO_4 \cdot (NH_4)_2HAsO_4$ (Baumann[601])). $Ca_3(AsO_4)_2 \cdot NH_4H_2AsO_4 \cdot 3H_2O$ und $2Ca_3(AsO_4)_2 \cdot NH_4H_2AsO_4 \cdot H_3AsO_4 \cdot 3H_2O$ (Bloxam).

Ammoniumantimonate. Das Metantimonat $NH_4SbO_3 \cdot 2H_2O$ entsteht beim Auflösen von Antimonsäure- oder Metantimonsäurehydrat in Ammoniaklösung durch Erwärmen und fällt beim Erkalten als pulvriger Körper aus.[686] Nach Raschig[687]) entsteht ein Antimonat bei der Einwirkung von H_2O_2 auf die ammoniakalische Lösung des Antimonsulfids; beim Erwärmen oder durch Alkoholzusatz fällt es mit $3H_2O$ aus und ist dann vielleicht als $(NH_4)_2H_2Sb_2O_7$ zu formulieren. Das letztere Salz hat auch Frémy[686]) durch Zersetzung von $SbCl_5$ mit NH_3-Lösung erhalten.

Ammoniumcarbonate.*) Neutrales Carbonat, $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$. Divers[688]) gibt für die Darstellung dieses Salzes folgende Methoden an: Man behandelt käufliches kohlensaures Ammonium (s. u.) mit NH_3-Lösung oder leitet in seine wäßrige Lösung NH_3. Da das neutrale Salz in Gegenwart von viel NH_3 wenig löslich ist, fällt es aus der Lösung — in kristallinischen Massen — aus. In großen Kristallen wird es erhalten, wenn man die in der Wärme gesättigte Lösung des käuflichen Salzes mit NH_3 versetzt und erkalten läßt. Bei der Verwendung von carbaminsaurem Ammonium statt käuflichen Carbonats bei letzterer Methode kann der NH_3-Zusatz fortfallen. Endlich kann man ein- und dieselbe Menge Wasser sehr oft mit neuen Mengen des käuflichen Salzes unter schwachem Erwärmen behandeln und die erhaltene Lösung jedesmal der Kristallisation überlassen, wobei die Mutter-

*) Die älteste Literatur über die NH_4-Carbonate findet man bei Divers[688]) zusammengestellt.

lauge der Kristalle, die sich beim Abkühlen bilden, das neutrale Salz nach einigen Tagen auskristallisieren läßt. Offenbar wird bei diesem Prozeß jedesmal in der Wärme CO_2 von der Lösung abgegeben. Die ammoniakalische Lösung ist dann nach dem Abkühlen bezüglich des neutralen Salzes übersättigt. Da das technische Carbonat neben Dicarbonat aus Carbamat besteht, muß die Bildung des neutralen Salzes von einer H_2O-Addition begleitet sein.

Nach Dalton soll das neutrale Salz auch bei vorsichtiger trockner Destillation des käuflichen erhalten werden, doch ist dies nach Rose[695]) nicht der Fall. Nur vor Beginn der eigentlichen Destillation sollen sich nach Divers im Retortenhalse lange, fasrige Kristalle des neutralen Salzes bilden. Die Beobachtung Daltons dürfte also richtig sein, doch ist seine Methode sehr zeitraubend. Schließlich scheiden sich aus einer gesättigten Lösung des käuflichen Salzes in wäßrigem Alkohol nach Divers große Kristalle von $(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ ab. Leitet man NO und Acetylen über Platinschwamm in einem erhitzten Rohr, so bilden sich nach Angelucci[780]) neben Wasser, CO, N_2 und etwas HCN reichliche Mengen von Ammoniumcarbonat. Ob allerdings dabei neutrales Carbonat gebildet wird, muß dahingestellt bleiben.

Ammoniumcarbonat bildet nach Divers gestreckte Tafeln oder flache Prismen, die stark NH_3 abgeben. Bereits bei ca. 58° erfolgt die Zersetzung in NH_3, CO_2 und H_2O sehr rasch. In Wasser von 15° löst sich etwas mehr als die gleiche Menge Salz. Übersättigte Lösungen sind leicht herzustellen. Durch Alkohol wird das Salz zersetzt. Über die Ausscheidung aus stark ammoniakalischer wäßriger Lösung liegen einander widersprechende Angaben vor, nach denen entweder unverändertes Salz oder Carbonat ausfallen soll.

Die Bildungswärme des neutralen Carbonats aus NH_3 und CO_2 beträgt nach Raabe[690]) 39,3 Cal bei 7 bis 11° unter einem Druck von ca. 765 mm.

Durch Einwirkung von Na auf das Salz beim Erwärmen bildet sich Cyanamid, beim Überschuß von Natrium Natriumcyanamid (Fenton[691])).

Ammoniumhydrocarbonat, NH_4HCO_3, Ammoniumbicarbonat (im Handel auch Ammonium carbonicum albissimum genannt), entsteht bei gewöhnlicher Temperatur aus gasförmigem H_2O, NH_3 und CO_2. Letzteres Gas ist im Überschuß zuzugeben. Beim Fehlen des H_2O-Dampfes würde Ammoniumcarbamat entstehen (Berthelot und André[692])). In der Natur sind offenbar die Bedingungen für die Bildung des Bicarbonats erfüllt, falls durch Fäulnis usw. NH_3-Gas entwickelt wird. Neutrales Carbonat, $^2/_3$ saures Carbonat, technisches Carbonat und Carbamat gehen sämtlich durch CO_2 in feuchter Luft oder auch in Lösung in das Bicarbonat über.[688, 696]) Lambilly erhielt das Bicarbonat, indem er Luft und Wasserdampf abwechselnd über glühenden Koks leitete, das CO aus den Gasgemischen entfernte und die Gase in Röhren, die poröse Körper enthielten, vereinigte[693]):

$$N + 3H + CO_2 + H_2O = NH_4HCO_3 .$$

Das Wesentliche an dem Prozeß ist jedenfalls die primäre Bildung von NH_3 und CO_2.

Ammoniumbicarbonat bildet entweder ein mehliges Pulver oder rhombische Kristalle, die jedoch mit $KHCO_3$ nicht isomorph sind.[695, 696, 697, 705]) Auch eine monokline Modifikation ist beobachtet worden.[724a]) Spezifisches Gewicht nach Schiff[698]) 1,573, nach Dibbits[699]) $d_4^{15} = 1,544$.

Die Tension des trocknen Salzes ist bei gewöhnlicher Temperatur nur gering, aber doch merklich. Berthelot und André[692]) untersuchten das völlig wasserfreie Salz im Vakuum. Der Druck war nicht genau zu messen, lag aber unter 1 mm Hg. Das gleiche qualitative Resultat ergab sich natürlich bei Versuchen, die in Luft und CO_2 (die sogar noch tensionsvermindernd wirken würde) von $^2/_3$ Atm. ausgeführt wurde. In NH_3 von $^2/_3$ Atm. fand eine Druckabnahme von wenigen Millimetern statt, welche die Verfasser auf Spuren von Feuchtigkeit zurückführen, doch könnte auch die Bildung von etwas neutralem Salz eingetreten sein. Es ist zu bedauern, daß diese Versuche nicht auf höhere Temperaturen ausgedehnt worden sind. Deutlicher konnte das Vorhandensein von endlichen Dissoziationsdrucken bei Anwendung einer dynamischen Methode erwiesen werden. Trocknes Bicarbonat wurde in einem U-Rohr untergebracht, alsdann ein Gasstrom durchgeleitet und die Gewichtsänderung des Salzes bestimmt. Die folgende Tabelle enthält unter 1 die Versuchstemperatur, unter 2 die angewendete Salzmenge, unter 3 die darübergeleitete Gasmenge, 4 die Versuchsdauer und 5 die Gewichtsänderung.

1	2	3	4	5
18°	0,9665 g	4 l trock. Luft	3 Std.	—0,005 g
19°	0,9761 „	4 l „ „	3 „	—0,0059 „
19°	0,5238 „	10 l CO_2	4 „	—0,0010 „
—	1,1677	NH_3	$1^1/_2$ „	+0,0017

Die analytische Untersuchung der mitgeführten Gase ergab für die drei ersten Versuche, daß der Gewichtsverlust zum großen Teil auf abgegebenes Wasser, zum kleinen Teil auf Ammoniak zurückzuführen war. Da keine Versuche mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen vorliegen, kann hiernach nicht entschieden werden, ob sich im durchströmenden Gase stets die Gleichgewichtspartialdrucke eingestellt hatten. Aus anderen Gründen ist es jedoch sehr wahrscheinlich, daß letztere Versuche sowohl wie die statischen, obwohl diese während mehrerer Tage beobachtet wurden, nicht zu Gleichgewichten führten, daß die Zersetzung des trocknen Bicarbonats bereits bei Zimmertemperatur mit erheblichen Gasdrucken erfolgt, und daß sie nur beim Fehlen des Wassers äußerst langsam verläuft. Denn geringe Mengen Wassers ändern nach Berthelot und André die Verhältnisse völlig. (Siehe darüber Näheres weiter unten S. 337.) Es treten starke NH_3- und CO_2-Drucke auf. Nun ist aber nicht möglich, daß auf dem Umwege der hydrolytischen Spaltung über der gesättigten Lösung des Salzes CO_2, NH_3 und H_2O von höherem Partialdrucke (s. u.) stehen als durch unmittelbare Verdampfung. Somit müßte bei den beschriebenen Versuchen von Berthelot und André eine Reaktionsverzögerung eine allgemeine Stabilität des Bicarbonats vorgetäuscht haben.

Die Löslichkeit in Wasser ist von Dibbits[699]) bestimmt:

Temp.	0°	3,0°	8,4°	12,5°	17,1°	20,9°
g Salz in 100 g H_2O	11,91	12,99	15,17	17,10	19,35	21,56

Temp.	22,8°	26,2°	29,9°
g Salz in 100 g H_2O	22,59	24,65	27,00.

Einzelne ältere Angaben: Divers[688]); nach Davy ist es bei 12,8° in 6 Teilen H_2O löslich. Beim Auflösen eines Mols in 25 l Wasser bei 15° werden 6,9 Cal absorbiert.[692])

Das Salz läßt sich aus wäßriger Lösung wieder auskristallieren. In Alkohol ist es so gut wie unlöslich. Nur unter Zersetzung und Entweichen von CO_2 löst es sich in Alkohol, wahrscheinlich handelt es sich aber dann nur um eine alkoholische Ammoniaklösung.

Tetraammoniumdihydrocarbonat, $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3 \cdot H_2O$, wird von Deville[696]), Rose[695]) und Divers[688]) beschrieben. Folgende Darstellungsmethoden werden angegeben: Langsame Destillation des käuflichen Salzes bis zur Verflüssigung des Retorteninhalts und Erkaltenlassen dieser Flüssigkeit (Rose); Umkristallisieren des käuflichen Salzes aus warmem NH_3-Wasser (Deville), Einwirkung von Alkohol auf das neutrale Salz usw.; näheres siehe bei Divers.[688])

Das Salz bildet rhombische Tafeln und Prismen, ist in 5 Teilen Wasser von 15° löslich und steht in allen seinen Eigenschaften zwischen dem neutralen Carbonat und dem Bicarbonat. Ein Beweis dafür, daß es sich um ein selbständiges Salz und nicht um ein Gemenge der beiden Carbonate handelt, ist noch nicht erbracht. Bei nicht genau ausprobierten, durch den Zufall gegebenen Versuchsbedingungen entstehen Mischungen aus beiden Salzen von wechselnder Zusammensetzung, siehe z. B. v. Lippmann.[701])

Ammoniumcarbonat-Carbamat, $NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$, ist das von der Technik in den Handel gebrachte Ammoniumcarbonat. Da es beim raschen Abkühlen verschiedener Mischungen von CO_2-, NH_3- und H_2O-Dampf in gleicher Zusammensetzung ausfällt, ist es wahrscheinlich, daß eine wirkliche, definierte Doppelverbindung von Bicarbonat und Carbamat vorliegt. Sowohl aus dem Dampf des neutralen, wie des sauren und des halbsauren Carbonats kondensiert es sich (Dibbits[688])). Bei der Destillation von NH_4Cl und K-, Na- oder Ca-Carbonat entsteht zunächst nach Dibbits wasserhaltiges Carbamat, das jedoch bei Sublimation in Gegenwart von etwas Wasser bei 65° ebenfalls das gewöhnliche Handelsprodukt liefert. Das Salz wird in der Technik bei der trocknen Destillation von tierischen Abfällen, Horn usw. als Nebenprodukt gewonnen und führt wegen dieser Herstellungsweise auch den Namen Hirschhornsalz. In neuerer Zeit ist aber die Gewinnung aus Gaswasser in den Vordergrund getreten. Aus diesem kann es durch Destillation leicht gewonnen werden, wenn man nur für Ausfällung des Sulfid-Schwefels sorgt und noch Carbonat zusetzt.[702, 703, 704, 706]) Nach dem Sublimieren erhält man sehr harte Stücke, die gewöhnliche Form des Handels.

Nach Hempel[707]) kann man auch das pulverförmige Salz durch Kompression bei 50—100° in eine steinharte Masse verwandeln.

Bei den mannigfachen technischen Verfahren, die für die Darstellung des Ammoniumcarbonats in Anwendung kommen, kann es nicht verwundern, daß auch andere Zusammensetzungen als die der obigen Formel entsprechende gefunden wurden, zumal das Salz leicht verwittert. Das in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts hergestellte technische Produkt soll die Zusammensetzung $(NH_3)_4 \cdot (CO_2)_3(H_2O)_2 = 2NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$ gehabt haben.[688]) Daraus kann man jedoch nicht ohne weiteres den Schluß ziehen, daß ein Doppelsalz $NH_4HCO_3 \cdot NH_4CO_2NH_2$ nicht existiert.

Ammoniumcarbonat findet u. a. Verwendung zum Auftreiben des Teiges beim Backen (Gasbildung in der Wärme), als Fleckwasser, zur Darstellung von NH_4-Verbindungen durch Neutralisation mit den betreffenden Säuren. An der Luft gibt es NH_3 ab und geht zunächst in Bicarbonat über.[709]) Bei ca. 60° zersetzt es sich rasch. Erhitzt man es im ge-

schlossenen Rohr auf ca. 130°, so geht es zum Teil in Harnstoff über.[711]) Es löst sich in 4 Teilen Wassern bei 15° unter Wärmeabsorption. 3 Teile Salz mit 10 Teilen Wasser gemischt erniedrigen die Temperatur von 15,3 auf 3,2°.[112]) Das spezifische Gewicht der Lösungen bei 12° bestimmten Lunge und Smith.[710]) Die Zusammensetzung des verwandten festen Salzes war: 31,3 Proz. NH_3, 56,6 Proz. CO_2 und 21,1 Proz. H_2O.

% Salz	Spez. Gew.	Veränderung für +1°
1,66	1,005	0,0002
3,18	1,010	0,0002
6,04	1,020	0,0003
8,93	1,030	0,0004
11,86	1,040	0,0004
14,83	1,050	0,0005
17,70	1,060	0,0005
22,25	1,075	0,0006

Fuchs[91]) fand folgende Dichten wäßriger Lösungen des Doppelsalzes:

%	1	5	10	20	30	40	44.
d_4^{15}	1,0026	1,0165	1,0335	1,0657	1,1004	1,1294	1,1393

Fuchs ermittelte auch die Änderungen des Prozentgehalts bei wechselnder Temperatur.

Ammoniumcarbonate in wäßriger Lösung. In der Literatur werden im allgemeinen die Lösungen der einzelnen Ammoniumcarbonate gesondert beschrieben. Dies ist jedoch durch nichts gerechtfertigt. Denn diese Salze sind in Lösung so weitgehend ionisiert und hydrolytisch gespalten, daß die Auflösungen der einzelnen Salze keine qualitativen Unterschiede mehr aufweisen. Viele quantitative Angaben sind aber unzuverlässig, da die Lösungen leicht NH_3, noch leichter aber die weniger lösliche Kohlensäure abgeben. Einige der obengenannten, wenig durchsichtigen Darstellungsmethoden beruhen sicher auf einer gemäß den Einzelheiten des Rezeptes mehr oder weniger weit getriebenen Zersetzung des in Lösung gebrachten Salzes. Von dem Hydrolysengrad der Lösungen kann man sich nach den Berthelotschen Bestimmungen der Neutralisationswärme von NH_3 und CO_2 ein Bild machen. Es ist:

$$^1/_2\, CO_2\, aq + NH_3\, (aq)\, [20\, l] : 5{,}4\ Cal$$

gegenüber

$$NH_3\, aq + HCl\, aq : 12{,}3\ Cal.$$

Ferner ist

$$1 NH_3 + CO_2 \text{ in } 110\, H_2O : 9{,}7\ Cal$$
$$1\,^1/_3 NH_3 + CO_2 \text{ in } 146\, H_2O : 10{,}9\ „$$
$$2 NH_3 + CO_2 \text{ in } 220\, H_2O : 12{,}4\ „$$
$$3 NH_3 + CO_2 \text{ in } 330\, H_2O : 13{,}2\ „$$
$$5 NH_3 + CO_2 \text{ in } 550\, H_2O : 13{,}9\ „$$
$$7 NH_3 + CO_2 \text{ in } 790\, H_2O : 14{,}1\ „$$

Ammoniaküberschuß bewirkt somit entsprechend der Massenwirkung weitgehende Verbindung. Ein Zusatz von CO_2 zum Bicarbonat hat dagegen nur geringen thermischen Effekt.

In einer weiteren Arbeit[721]) zieht Berthelot Schlüsse bezügl. der Spaltung der NH_4-Carbonate aus den thermischen Effekten, die bei der Vermischung

von K- und Na-Carbonat mit gelösten NH_4-Carbonaten auftreten. Während bei der Vermischung von K- und Na-Carbonaten so gut wie gar keine Wärmetönung eintritt, lassen sich bei der Vermischung von K- und NH_4- oder Na- und NH_4-Carbonatlösungen ganz wesentliche Reaktionswärmen beobachten. Für exakte Schlüsse dürften diese Untersuchungen wenig geeignet sein. Da sowohl sekundäre wie primäre K- oder Na-Carbonatlösungen beträchtliche Mengen von OH-Ionen enthalten, werden diese auf die $NH_4^{\cdot}$-Ionen der Ammoniumsalzlösungen unter NH_3-Bildung einwirken, und das hydrolytische Gleichgewicht wird eine ziemlich komplizierte Veränderung erleiden.

Beobachtungen über die CO_2- und NH_3-Drucke über den Carbonatlösungen sind nur in geringer Zahl vorhanden und nicht gut charakterisiert. Es wurde bereits oben erwähnt, daß Berthelot beim Bicarbonat völlig andere Drucke beobachtete, je nachdem es trocken oder feucht war. Nun muß aber gemäß der Reaktion

$$NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$$

das Produkt $[NH_3]\cdot[H_2O]\cdot[CO_2]$ über der gesättigten Lösung den nämlichen Wert haben, wie unmittelbar über der festen Substanz.

Handelt es sich um die Dissoziation des reinen Bicarbonats im Vakuum, so tritt die Bedingung $[NH_3] = [CO_2] = [H_2O]$ hinzu, und die Konstante ist gleich $[NH_3]^3 = [CO_2]^3 = (1/3\,P)^3$ usw., der Gesamtdruck P gleich $3CO_2$

Diese Bedingung kann im Falle der Verdampfung auf dem Wege über die Lösung nicht erfüllt sein, da NH_3 und CO_2 in Wasser nicht gleich löslich sind, und da der Wasserdampfdruck der betreffenden gesättigten Lösung im allgemeinen nicht gleich jenen Drucken ist.*) Der über der Lösung beobachtete Gesamtdruck muß mit dem Verhältnis von Wassermenge zum Dampfraum variieren. Dies zeigen auch die Versuche von Berthelot und André[692]) in der Tat, leider aber reichen ihre Angaben über Wassermenge usw. nicht hin, um auf sie eine Berechnung der Gleichgewichtskonstanten gründen zu können. Es wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Trocknes Salz	Gesamtdruck $<$ 1 mm Hg
Nach Zufügung einiger Tropfen Wasser bei ca. 18°	„ ca. 60 mm
Nach weiterer Hinzufügung von etwas Wasser	„ 135 mm.

Andererseits kann man aber mit Sicherheit sagen, daß die beim trocknen Salz gefundenen Drucke keine Gleichgewichtsdrucke waren. Denn das Produkt der drei Partialdrucke ist dort kleiner als 1, ein Wert, der im Hinblick auf die bei Wasseranwesenheit erhaltenen Gesamtdrucke, für die erwähnte Konstante sehr unwahrscheinlich ist. Eine zweite von Berthelot und André[722]) mit dem Bicarbonat ausgeführte Untersuchung, welche pflanzenphysiologische Zwecke verfolgt, kann auch keine näheren Aufschlüsse geben und zeigt nur, daß, entsprechend den Löslichkeitsverhältnissen, stets mehr CO_2 als NH_3 an den Gasraum abgegeben wird.

Nach Dibbits[699]) ist die Tension der bei 14,5° gesättigten Lösung 720 mm; diese Angabe hat natürlich aus den angegebenen Gründen nur eingeschränkte Bedeutung. Da die Lösung bereits siedet, wenn H_2O, CO_2

*) Phasentheoretisch: Das im allgemeinen Falle aus drei Komponenten bestehende System wird jetzt nicht aus einem (Bicarbonat), sondern aus zwei Bestandteilen (Bicarbonat und Wasser) aufgebaut.

und NH_3 zusammen einen Druck von 1 Atm. ausüben, sieden konzentrierte Lösungen schon sehr niedrig.

Neben dem hydrolytischen Gleichgewicht besteht jedoch in den wäßrigen Lösungen von NH_3 und CO_2 noch ein Dehydratationsgleichgewicht zwischen kohlensaurem und carbaminsaurem Salz:

$$(NH_4)_2CO_3 \rightleftarrows NH_4CO_2NH_2 + H_2O.$$

Wenn hier und im folgenden von Ammoniumcarbonat die Rede ist, so soll damit nicht speziell das neutrale, sondern ebensogut jedes saure Salz gemeint sein.

Daß nicht nur Carbonat in Carbamat, sondern auch umgekehrt Carbamat in Carbonat in wäßriger Lösung übergeht, beobachtete schon Drechsel.[723]) Er erkannte hierin den Grund dafür, daß eine Ammoniumcarbonatlösung, mit überschüssigem Ca··-Ion versetzt, noch einige Zeit nach der sofortigen Fällung Ca-Carbonat ausscheidet, indem das in Lösung befindliche Carbamat Carbonat nachbildet. Eine genaue, sehr interessante, aber bisher kaum beachtete Untersuchung des Carbonat-Carbamatgleichgewichts hat Fenton[724]) ausgeführt. Seine analytische Methode zur Bestimmung von Carbamat neben Carbonat in wäßriger Lösung beruht auf folgenden beiden Reaktionen:

$$2CO(NH_2)(ONH_4) + 3NaClO + 2NaOH = 2CO(NH_2)(ONa) + 3NaCl + 5H_2O + N_2$$

$$2CO(NH_2)(ONa) + 3NaBrO + 2NaOH = 2CO(ONa)_2 + 3NaBr + 3H_2O + N_2.$$

Während Hypochlorit nur den Ammoniakstickstoff freimacht, wird durch Hypobromit sowohl der Amid- wie der Ammoniakstickstoff in Freiheit gesetzt. Durch Messungen des bei diesen beiden Reaktionen entwickelten N_2 kann somit die Analyse der Lösung ausgeführt werden. Zwei der von Fenton ausgeführten Versuchsreihen seien hier wiedergegeben:

Minuten	Lösung 1: 6,2873 g NH_4-Carbamat in 100 ccm Lösung. Carbonat/Carbamat	Lösung 2: 1,9512 g NH_4-Carbamat in 100 ccm Lösung. Carbonat/Carbamat
5	0,2008	0,2536
10	0,2575	0,3833
20	0,3386	0,4615
40	0,4644	0,5434
60	0,5211	0,6327
100	0,5842	0,6960
120	0,5983	0,6995
160	0,6125	

Nach 24 Stunden war in beiden Fällen nur noch eine ganz unerhebliche weitere Änderung eingetreten. Allgemein zeigte es sich, daß der Quotient Carbonat/Carbamat mit abnehmender Salzkonzentration wächst. Man könnte zunächst annehmen, daß dies auf einer Variation der aktiven Masse des Wassers beruht, doch sind die Salzkonzentrationen dazu wohl zu gering. Wahrscheinlicher ist es, daß diese Erscheinung in den Ionisationsverhältnissen der Salze ihre Erklärung findet. Mit sinkender Temperatur nimmt die Carbonatmenge ab. Es wurden auch einige Versuche ausgeführt, bei denen vom reinen Carbonat ausgegangen wurde; diese führten ebenfalls zum Gleichgewicht.

Daß die H_2O-Addition an das Carbamat bei tiefer Temperatur nur langsam verläuft, scheint auch aus Versuchen von Macleod und Haskins[689]) hervorzugehen. Eine Lösung von Carbamat in eiskaltem Wasser zeigt unmittelbar nach der Herstellung eine geringere Gefrierpunktsdepression als später, wenn sie einige Minuten bei Zimmertemperatur gestanden hat. Diese Erscheinung würde sich mit Rücksicht auf die binäre Dissoziation des Carbamats und die ternäre des Carbonats durch die obige Annahme erklären lassen, könnte aber auch auf einer allmählich fortschreitenden Hydrolyse beruhen.

Ammoniumcarbonate in der Natur. Die Entstehung von Ammoniak durch Fäulnis und das stete Vorkommen von CO_2 in der Atmosphäre bedingen das natürliche Vorkommen von Ammoniumcarbonaten. Ammoniumbicarbonat findet sich im Guano.[712, 713, 714]) Die Umsetzung von Harnstoff zu Ammoniumcarbonat vollzieht sich nach Miquel[715]) mit Hilfe von im Urin gezüchteten Bazillen in sehr kurzer Zeit, bei 50° in einigen Stunden. S. auch Ladureau.[716]) Nach Warington[717]) spielt das Ammoniumcarbonat bei der Nitrifikation von NH_3-Salzen und NH_3 abspaltenden organischen Verbindungen eine wichtige Rolle. Die Salpeterbildung im Ackerboden verläuft nach seinen Versuchen bei Gegenwart von kohlensauren Salzen weit rascher und vollständiger als bei ihrer Abwesenheit. Die Gegenwart von Gips beschleunigt die Nitrifikation des Ammoniumcarbonats noch.[718]) Nach Untersuchungen von Schloesing[719]) treten jedoch bei Verwendung sehr großer Ammoniumcarbonatmengen Stickstoffverluste infolge von Denitrifikation ein.

Ammoniumsilicate sind nicht bekannt. Über die Löslichkeit von SiO_2 in NH_3-Lösungen s. Band IV, unter Kieselsäure. Fällt man SiO_2 aus Alkalisilicatlösungen durch Zusatz von Ammoniumcarbonat, so reißt es geringe Mengen von NH_3 mit (Struckmann[725])).

Ammoniumborate. Die Zahl der in der älteren Literatur beschriebenen Borate ist ziemlich groß. Es ist nicht anzunehmen, daß alle angegebenen Salze wirklich chemische Individuen sind. Die beiden Komponenten der Ammoniumborate haben nur schwach saure, bezw. basische Eigenschaften. Infolgedessen wird leicht NH_3 abgespalten und die entstehende undissoziierte Borsäure lagert sich an die schwachen Borationen an, um diese zu verstärken. (S. Band III, S. 31 ff.) Infolge dieses Prozesses, in welchem Hydrolyse und Komplexbildung kombiniert sind, können leicht Gemische von Kristallindividuen auftreten, welche dann fälschlich für Verbindungen gehalten werden. Am meisten sichergestellt dürfte die Existenz folgender Borate sein:

Tetraborat, $(NH_4)_2O \cdot 2B_2O_3 \cdot 4H_2O = (NH_4)_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$; wird durch Auflösen von nicht zuviel Borsäure in warmer NH_3-Lösung beim Abkühlen erhalten. Tetragonale, meist trübe Kristalle, die nach NH_3 riechen. Gmelin, Rammelsberg.[726]) Es löst sich in 12 Teilen kalten Wassers.

Pentaborat, $(NH_4)_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$, wird durch Sättigen von warmer NH_3-Lösung mit Borsäure beim Abkühlen in rhombischen Kristallen erhalten (Gmelin, Rammelsberg, Atterberg[727])). Es ähnelt nach Atterberg sehr dem Kaliumpentaborat und bildet wie dieses oft Zwillings- und Vierlingskristalle. Es löst sich in ca. 8 Teilen kalten Wassers. Kristalle von

der Zusammensetzung $(NH_4)_2O \cdot 4B_2O_3 \cdot 5H_2O$ kommen als sog. Larderellit an den Kratern der Borsäurelagunen vor.

Bezüglich der übrigen in der Literatur angegebenen Verbindungstypen s. Gmelin-Kraut II, 1, 521 f. (1872).

Berthelot[720]) ermittelte folgende Neutralisationswärmen:

$2H_3BO_3(4\,l\,aq) + NH_3(2\,l\,aq)$: 8,93 Cal analog mit NaOH: 11,56
$2H_3BO_3 + 2NH_3$: 11,55 „
$2H_3BO_3 + 3NH_3$: 12,62 „

Die Verdünnungswärmen sind ziemlich groß, weit größer als die entsprechenden beim Na-Salze, was auf fortschreitende Hydrolyse deutet, obwohl bei zwei schwachen Komponenten wie hier die Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig sein sollte.

$2H_3BO_3 + NH_3 + 220H_2O$: 9,44 Cal
$+ 330H_2O$: 8,93 „
$+ 440H_2O$: 8,44 „
$+ 1320H_2O$: 7,27 „

Aus den Ionisationskonstanten ($NH_3 : k = 2 \cdot 10^{-5}$, $HBO_2 : k = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$) berechnet sich in verdünnten Lösungen äquivalenter NH_3- und HBO_2-Mengen der Hydrolysengrad (25°) zu 0,37, es neutralisieren sich also nur 63 Proz. Wenn sich NH_3 und HBO_2 vollständig zu NH_4BO_2 neutralisierten, so würde dies unter Berücksichtigung der Dissoziationswärmen etwa 10,2 Cal produzieren. Man müßte also aus den Berthelotschen thermochemischen Daten vermuten, daß die Hydrolyse, vielleicht wegen der Polyboratbildung, wesentlich geringer ist. Der Unterschied ist aber so groß, daß er noch der Aufklärung bedarf.

Ammoniumformiat, $HCOONH_4$, entsteht nach den üblichen Darstellungsmethoden. Zur technischen Gewinnung kann man CO und NH_3 durch Röhren leiten, die mit nassen porösen Körpern gefüllt und auf 80—150° erhitzt sind; es kondensiert sich dabei Ammoniumformiat.[728]) Schlutius[728a]) setzte ein Gemisch von 14 Vol.-Proz. H_2, 43 Proz. N_2, 39 Proz. CO, 4 Proz. CO_2 gemischt mit Dampf oder eine Mischung von Wassergas und Stickstoff Gegenwart von feuchtem Platin bei Temperaturen über 80° der dunklen elektrischen Entladung aus und erhielt Ammoniumformiat. Das Salz bildet nach Grailisch[729]) monokline Kristalle vom spez. Gewicht 1,266 (Schiff, Schröder[735])), die bei 114—116° schmelzen (Curtius und Jay[736]), Reik[430])). Nach älteren Angaben schmilzt das Formiat bereits bei 100° (Grailisch[729]), Souchay und Groll[731])), doch kann diese Erniedrigung leicht durch Verunreinigungen infolge von Zersetzung hervorgerufen sein.[730]) Ammoniumformiat läßt sich nach Reik, sofern es wasserfrei ist, im Vakuum unzersetzt destillieren.

Dampfdrucke des festen Ammoniumformiats (Reik):

Temp.	91	92	93	94	97,5	99	101,5	103°
mm Hg	10,5	11,4	12	13	16,5	18	21,8	24,5

Die Temperaturangaben sind vielleicht etwas zu niedrig.

Durch Dampfdichtebestimmungen (bei sehr niedrigen Drucken) stellte Reik fest, daß das Salz bei 100° nahezu völlig in Base und Säure dissoziiert ist. Das scheinbare Molekulargewicht ergab sich zu ca. 34, während $HCOONH_4 = 2 \cdot 31{,}5$. Destilliert man das Salz unter gewöhnlichem Druck, so tritt Zersetzung zu Formamid ein (Reik, Andreasch[732])). Durch Zersetzung des Formamids entstehen auch geringe Mengen von Blausäure. Ein saures

Salz bildet sich hierbei nie. Auch beim Auskristallisieren aus heißer Lösung mit überschüssiger Ameisensäure entsteht (im Gegensatz zum Acetat) nur das neutrale Salz. — Die molekulare Bildungswärme aus den Elementen ist nach Stohmann und Schmidt[737]) 137,0 Cal.

Ammoniumformiat ist sehr hygroskopisch. Über die Löslichkeit in Wasser macht Groschuff[735]) folgende Angaben:

t°	g HCO_2NH_4 in 100 g Lösung	Mol HCO_2NH_4 auf 100 Mol H_2O
— 1°	50,0	28,6
+ 12,5	55,6	35,7
20	58,9	40,9
29	62,5	47,6
39	60,7	57,2
63,5	76,9	95,3
Smpkt. 116°	100	∞

Löst man 1 Mol = m Gramm in 2000 — m Gramm Wasser auf, so findet bei 20° eine Volumzunahme der Flüssigkeit um 45,0 ccm statt.[83]) Die Neutralisationswärme von NH_3 und HCO_2H in verdünnter Lösung ist 11,9 Cal.[736]) Die Molekularrefraktion (n) der 25,54proz. Lösung fand Gladstone[350]) zu 23,21 für die A-Linie. Die molekulare magnetische Rotation einer Lösung, die auf 1 Mol Salz 10 Mol H_2O enthält, ist nach Perkin[738]) 3,333 bei 16°. Die Hydrolyse der wäßrigen Lösung ist bereits bei gewöhnlicher Temperatur am Ammoniakgeruch zu bemerken, ist jedoch erst bei höherer Temperatur von erheblichem Betrage.[735]) Sie berechnet sich bei 25° zu 0,7 ‰. Beim Erhitzen einer 5proz. Lösung auf 175° im geschlossenen Rohr während 41 Stunden wird nach Riban[739]) etwas CO_2 und H_2 freigemacht.

Ammoniumhydroformiat, $HCO_2NH_4 \cdot HCO_2H$. Während es Reik[430]) nicht gelang, ein saures Formiat des Ammoniums darzustellen, wurde eine solche Verbindung wenig später von Groschuff[735]) erhalten. Beim Abkühlen eines äquimolekularen Gemisches von neutralem Formiat und wasserfreier Ameisensäure gegen 0°, erstarrt dieses zu einer weißen Masse der obigen Zusammensetzung, die auch bei Anwendung größerer Säuremengen entsteht. Das saure Salz bildet dünne, sechseckige Tafeln.

Das Salz zersetzt sich bei 23° in festes neutrales Salz und dessen gesättigte Lösung in Ameisensäure:

100 Mol Biformiat $\rightleftarrows$ 17,5 Mol neutrales Salz + Lösung (= 100 Mol Säure + 82,5 Mol neutrales Salz).

Die Löslichkeitskurve des sauren Formiats sowie die des neutralen Salzes in Wasser mit äquivalentem Säurezusatz schneiden sich bei 9—10°. Dies ist somit der Umwandlungspunkt der beiden Formiate in Berührung mit der gesättigten wäßrigen Lösung, für welche Säure : Neutralsalz = 1 : 1 festgelegt ist. Das Biformiat befindet sich somit zwischen 9 und 23° in seinem Umwandlungsintervall.

Die Löslichkeit des neutralen Salzes in Wasser bei 10° steigt mit wachsendem Säurezusatz, was ebenfalls — qualitativ — auf eine Komplexbildung $NH_4CO_2H + xHCO_2H$ hindeutet, da andernfalls gemäß der Nernstschen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung eine Löslichkeitsherabsetzung erfolgen müßte.

[illegible]

[illegible] Eine exakte Bestimmung [illegible] Schwierigkeiten. Da Ammoniak [illegible] haben, treten beide der [illegible] H- bzw. OH-Ion, in äquivalenter Me[illegible] Der Hydrolysengrad bei 25° bere[illegible] Im allgemeinen sind Lösungen von Ammoniumacetat [illegible] Mischungen des neutralen und sauren Salzes. [illegible] findet in der Medizin unter dem Namen Spiri[illegible] Anwendung

Ammoniumhydroacetat, $NH_4C_2H_3O_4 \cdot HC_2H_3O_4$. Löst man neutrales Salz in Eisessig, so fällt durch Ätherzusatz dieses Salz aus (Reik[430]). Man erhält es auch, wenn man neutrales Salz in heißer, reiner Essigsäure auflöst und abkühlen läßt. Berthelot[741]) gibt an, nach dieser Methode ein Salz $2NH_4C_2H_3O_2 \cdot 3C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ erhalten zu haben, doch konnte Reik trotz Anwendung wechselnder Essigsäuremengen stets nur das Biacetat erhalten. Über die Bildung beim Destillieren des neutralen Salzes s. o. Das saure Salz läßt sich unter vermindertem Druck unzersetzt destillieren.[430]

Dampfdruck des Biacetats (Reik[430])).

t°	mm Hg	t°	mm Hg
67	12,9	85	34,2
70	15,2	90	44,8
74	78,8	94	55,2
78	23,1	98	68
82	28,8	100	75,7

Dampfdichtebestimmungen von Reik am verdampften Biacetat im Vakuum bei den Temperaturen des siedenden Chloroforms, Benzols und Wassers deuten auf vollständige Dissoziation des Dampfes in 3 Moleküle, also NH_3 und 2 Essigsäuremoleküle, die selbst wohl noch ein wenig assoziiert sind. Im gleichen Sinne sprechen ältere Messungen von Mixter.[746]

Das Biacetat schmilzt bei 66—66,5°. Es ist in Alkohol leicht löslich. Beim Zusatz von Äther zur alkoholischen Lösung fällt fast ausschließlich neutrales Salz aus.

Ammoniakate: $NH_4C_2H_3O_2 \cdot 3NH_3$, schmilzt gegen —18° und kann bis gegen —40° unterkühlt werden (Troost[626])).

$NH_4C_2H_3O_2 \cdot NH_3$ schmilzt bei ca. 32° und kann bis etwa —50° unterkühlt werden.[626]

Ammoniumoxalat, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$, kristallisiert in langen, säulenförmigen, rhombisch-hemiëdrischen Kristallen[747, 748, 749]), vom spez. Gew. 1,475 (Schiff[651])), 1,501 (Schröder[750])). Es zersetzt sich beim Erhitzen in CO, CO_2, NH_3, HCN, Cyan und Oxamid. Die Bildungswärme des wasserfreien Salzes aus den Elementen (C als Diamant) ist nach Berthelot[751]) 272,4 Cal, die Verbrennungswärme nach Stohmann und Haußmann[752]) 193,8 Cal.

Die bei 0° gesättigte Lösung enthält nach Engel[753]) 2,215 g auf 100 g Wasser oder 0,354 Äquivalente im Liter. Die Dichte der Lösung ist 1,0105. Beim Auflösen eines g-Äquivalents = m Gramm in (2000— m) g Wasser bei 20° tritt eine Volumenkontraktion von 17,9 ccm ein.[83]). Die Äquivalent-Neutralisationswärme in verdünnter Lösung von NH_3 und Oxalsäure beträgt 12,7 Cal.[736]) Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in 345—690 Mol Wasser ist nach Berthelot[767]) —8,0 Cal, die des Hydrats in 395—790 Mol Wasser —11,5 Cal, die Hydratationswärme also 3,5 Cal.

Über den Ionisationszustand des gelösten Salzes lassen einige Siedepunktsmessungen von Roloff[754]) orientierende Schlüsse ziehen.

g Salz in 1000 g H_2O	Mol Salz in 1000 g H_2O	Siedepunktserhöhung	van't Hoffscher Faktor i
5,53	0,0446	0,038°	1,64
16,64	0,1342	0,122	1,75
27,15	0,2190	0,178	1,58

Jedenfalls ist das Salz also sehr weit von einer völligen Dissoziation in seine 3 Ionen entfernt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Siedepunktsbestimmungen infolge ziemlich starker Hydrolyse kein klares Bild der Ionisation geben, wie auch der merkwürdige Verlauf der i-Werte bereits andeutet. In der Tat läßt sich nach Gillot[755] Ammoniumoxalat durch Kochen der Lösung in einigen Stunden völlig in NH_3 und Oxalsäure zerlegen. Bei 70° ist die Zersetzung gering, bei 50° unmerklich. Beim längeren Stehen der Lösungen tritt allmähliche Zersetzung ein[756], die durch Belichtung stark beschleunigt wird.[755] Jedenfalls erleidet das Salz langsame Oxydation.

Ammoniumoxalat findet vielfach Anwendung für elektrolytische Zwecke, da sich viele Metalle aus ihren komplexen Oxalatlösungen gut kathodisch abscheiden lassen. Speziell für die Abscheidung des Eisens wird es empfohlen, da dieses auf solchem Wege C-frei erhalten werden soll. Dies ist jedoch von Avery und Dales[758] bestritten worden. Verwer[757] zeigte jedoch, daß man stets C-freie Abscheidungen erhält, wofern man nur die Elektrolyse nach der Abscheidung des gesamten Fe sofort unterbricht. Erst aus der metallfreien Lösung scheidet sich Kohlenstoff infolge von CO_2-Reduktion ab.

Ammoniummonohydrooxalat, $NH_4HC_2O_4 \cdot H_2O$, und Ammoniumtrihydrooxalat, $NH_4HC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Ersteres Salz bildet rhombische Kristalle vom spez. Gewicht 1,556 (Schiff), letzteres trikline Kristalle. Die Löslichkeitsverhältnisse des ersteren Salzes sind für 0° von Engel[753] untersucht worden. Es befindet sich bei dieser Temperatur im Umwandlungsintervall. Löst man das Bioxalat, das wir uns als Komplexsalz des neutralen mit Oxalsäure zu denken haben, in Wasser, so tritt, ehe die Lösung an saurem Salz gesättigt ist, Abscheidung von neutralem Salz ein. Erst wenn die Lösung die Zusammensetzung 0,528n $NH_4^{\cdot}$ und 0,29n $H^{\cdot}$ im l durch Abscheidung von neutralem Salz erhalten hat, tritt auch Bioxalat als feste Phase auf. Für die Löslichkeitsisotherme des neutralen Salzes in Oxalsäure-Lösung liegen für 0° folgende Daten vor:

Lösung		Bodenkörper
$NH_4^{\cdot}$	$H^{\cdot}$	
0,354	0	Neutrales Salz
0,41	0,145	Neutrales Salz
0,5	0,253	Neutrales Salz
0,528	0,29	Neutrales Salz und Bioxalat

Bei weiterem Oxalsäure-Zusatz behält die Lösung ihre unveränderte Zusammensetzung, bis alles neutrale Salz verbraucht ist. Erst dann sinkt der NH_4-Gehalt. Bei weiterer Verfolgung dieser Versuche würde man vielleicht einen Punkt finden, in dem Bi- und Tetraoxalat nebeneinander als Bodenkörper auftreten. Nach Nichols[759] löst sich das Bioxalat bei 11,5° in 15,97 Teilen Wasser, das Tetraoxalat bei 7,8° in 39,68 Teilen.

Über Leitfähigkeit von Lösungen des Bioxalats s. Ostwald.[760] Der Schmelzpunkt des Tetraoxalats ist nach Wieland[761] 128°.

Monohydroammoniumoxalat-Fluorwasserstoff, $NH_4HC_2O_4 \cdot HF$, dicke rechtwinklige Tafeln.[762]

Ammoniumtartrat, $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, kristallisiert in monoklinen Säulen, bei Gegenwart von Ammoniumoxalat dagegen rhombisch.[768, 769, 770] Es ist isomorph mit Tl-Tartrat, mit dem es leicht zusammenkristallisiert.[771] Mit K-Tartrat, das mit $^1/_2 H_2O$ kristallisiert, ist es nur wenig mischbar.[54] Die

Dichte des Salzes ist nach Krickmeyer[84]) bei 20° 1,608, nach Schiff[651]) 1,566, Buignet[652]) 1,523. Löst man 1 g Äquivalent = m Gramm des Salzes in (2000— m) g Wasser bei 20°, so findet eine Volumzunahme der Flüssigkeit um 49,2 ccm statt.[83]) Verdünnt man eine Lösung, die auf 1 Mol Salz 100 bzw. 200 Mol H_2O enthält, mit der gleichen Menge Wasser, so tritt eine Wärmeabsorption von 228 bzw. 116 Cal ein.[414]) Das spezifische Drehungsvermögen einer Lösung, die auf 1 Mol Salz 100 Mol Wasser enthält, ist bei ca. 20° nach Landolt[772]) $[\alpha]_D = 34{,}26°$, mithin die molekulare Drehung 63,04. Sonnenthal[773]) fand folgende Werte bei 20°:

%	Dichte der Lösung d_4^{20}	Zeit nach der Zusammensetzung der Lösung	$[\alpha]_D$
1,2355	1,0052	frisch ber.	33,677
1,2355	1,0052	24 Stdn.	33,677
0,4993	1,0026	24 „	30,387
0,3998	1,0025	48 „	30,796
0,3003	1,0018	frisch ber.	29,109
0,3003	1,0018	24 Stdn.	31,925
0,2453	1,0017	24 „	33,0995
0,2453	1,0017	48 „	35,786
0,2453	1,0017	80 „	35,786

Die Zunahme von α nach der Herstellung der Lösung ist auffällig. Danach scheint eine langsame Änderung des Molekularzustandes der Lösung einzutreten.

Ferner fand Kümmell[774]) für die 1n-Lösung folgende molekulare Drehungen bei 15°:

Linie	C	D	b	F	G
[M]	51,6	62,6	83,2	94,7	121,2

Ammoniumhydrotartrat, $NH_4HC_4H_4O_6$, kristallisiert nach Pasteur[768]) und Scacchi[775]) monoklin, nach Hahn[776]) rhombisch, nach Wyrouboff[777]) triklin. Spez. Gew. 1,680 (Schiff). Es löst sich nach Pasteur in 45,6 Tln. Wasser bei 15°, ist also analog dem Weinstein schwerlöslich. Eine Lösung, die 1 Mol auf 100 Mol H_2O enthält, besitzt nach Landolt[772]) das spez. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 25{,}65$ bei 20°, somit ist die Molekulardrehung 42,84.

Lithiumammoniumtartrat, $LiNH_4C_4H_6O_4 \cdot 2H_2O$ (Dulk[778])). Die molekulare Drehung der 1n-Lösung ist nach Kümmell[774]) bei 20°:

Linie	C	D	b	F	G
[M]	48,7	59,0	77,9	88,9	113,7

Natriumammoniumtartrat, $NaNH_4C_4H_6O_4 \cdot 4H_2O$, bildet rhombische Kristalle. Die Hemiëdrie der d- und l-Verbindung ist durch Pasteurs[779]) klassische Untersuchung festgestellt worden. Das spez. Gewicht der Kristalle ist nach Mitscherlich[763]) 1,58, nach Schiff[651]) 1,587. Die Löslichkeit in 100 g Wasser ist bei 0° nach Pasteur 21,2 g. Die spez. Drehung $[\alpha]_D$ einer Lösung, die 1 Mol Salz in 100 Mol Wasser enthält, fand Landolt[772]) bei ca. 20° zu 32,65, somit ist die molekulare 61,71. Kümmell fand für die 1n-Lösung bei 20°:

Linie	C	D	b	F	G
[M]	51,2	61,7	81,3	92,9	117,1

Raoult[764]) ermittelt folgende Gefrierpunktserniedrigungen in P-prozentigen Lösungen:

P	Δ	Δ/P
4,771	1,136	0,238
9,715	2,086	0,214
13,318	2,737	0,206

Die Umwandlung des Salzes in die Einzeltartrate:

$$2NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O \rightleftharpoons Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O + (NH_4)_2C_4H_4O_6 + 6H_2O$$

beobachtete van Leeuwen[765]) bei 59°.

Der Umwandlungspunkt des (racemischen) traubensauren Doppelsalzes in die beiden aktiven Tartrate ist 28° (van't Hoff und von Deventer[766])).

Ammoniumhydrotartrat-Fluorwasserstoff, $NH_4HC_4H_4O_6 \cdot HF$, bildet farblose, glänzende, dickplattige Kristalle (Weinland und Stille[767])).

Literatur.

1) Kopp, Geschichte der Chemie III, 236 ff., 1845.
2) Abegg und Bodländer, Ztschr. anorg. Chem. **20**, 453, 1899.
3) Tutton, Journ. Chem. Soc. **83**, 1903, 1049; Ztschr. Kryst. **41**, 525, 1905.
4) Traube, Ztschr. anorg. Chem. **3**, 20, 1893.
5) Le Blanc, Ztschr. physik. Chem. **5**, 467, 1890.
6) Le Blanc, Ztschr. physik. Chem. **8**, 299, 1891.
7) Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig 1898.
8) Bredig, Ztschr. physik. Chem. **13**, 228, 1894.
9) Pope, Journ. Chem. Soc. **69**, 1530, 1896.
10) Dibbits, Ber. **5**, 820, 1872.
11) Fittig, Ann. Chem. Pharm. **128**, 189, 1863.
12) Leeds, Sill. Am. Journ. [3] **7**, 197, 1874; Chem. News **20**, 256, 1874; N. Arch. phys. nat. **50**, 214, 1874.
13) Ostwald und Raich, Ztschr. physik. Chem. **2**, 125, 1888.
14) Veley, Journ. Chem. Soc. **87**, 26, 1905.
15) Naumann und Rücker, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 249, 1905.
16) Naumann und Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 215, 1905.
17) Großmann, Ztschr. anorg. Chem. **33**, 149, 1902.
18) Rumpf und Kleine, Ztschr. Biolog. **34**, 65, 1898.
19) Lafar, Handbuch der Mykologie Band III.
20) Ferdinand Jean, Ann. Chim. anal. appl. **9**, 257, 1904.
21) Knop, Centralbl. **1860**, 243.
22) P. Wagner, Ztschr. analyt. Chem. **13**, 383, 1874; **15**, 250, 1876.
23) Rupp und Rößler, Arch. Pharm. **243**, 104, 1905; Centralbl. **1905**, I, 1482.
24) Remo Corradi, Boll. Chim. Farm. **45**, 181, 1906; Centralbl. **1906**, I, 1574.
25) Treadwell, Quantitative Analyse, 2. Aufl. 1903, S. 547.
26) Kraut, Ztschr. anorg. Chem. **5**, 278, 1894.
27) J. J. Berzelius, Lehrb. d. Chemie III, 282, 6. Aufl. 1856.
28) Austen und Wilber, Amer. Chem. Journ. **5**, 389, 1883; Chem. News **48**, 274, 1883.
29) Will und Braun, Ztschr. f. ges. Brauwesen **27**, 521, 537, 553, 1904; C. **04**, II, 1077.
30) Marignac, Ann. min. [5] **15**, 221, 1859.
31) Guntz, Ann. chim. phys. [6] **3**, 5, 17, 1884; Compt. rend. **97**, 1483, 1883.
32) Brand, Ztschr. f. ges. Brauw. **27**, 115, 1904.
33) Favre, s. bei Berthelot, Thermochimie II, 222, Paris 1897.
34) Ruff und Geisel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **36**, III, 2677, 1903.
35) Warren, Chem. News **55**, 289, 1887.
36) Rose, Pogg. Ann. **108**, 19, 1859.

37) J. H. Gladstone und G. Gladstone, Phil. Mag. [5] **31**, 1, 1891; C. **91**, I, 349.
38) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **20**, 820, 1898; C. **1899**, I, 330.
39) Bödeker, Die Beziehungen zwischen Dichte und Zusammensetzung bei festen und liquiden Stoffen. Leipzig 1860.
40) Genteles, Centralbl. **1879**, 688.
41) French, Chem. Soc. Ind. Journ. **7**, 735, 1888.
42) Stas, Atomg. und Proport., S. 49, 1867.
43) Chamberland, Journ. Pharm. Chim. [5] **16**, 126, 1887.
44) A. Mayer, Ber. d. Landwirtschaftl. Versuchsstation **26**, 77, 1880.
45) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **9**, 267, 1892.
46) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **4**, 200, 1889.
47) O. Lehmann, Ztschr. f. Krystall. **12**, 377, 1887.
48) Longi, Gazz. chim. ital. **11**, 514, 1881; J. B. **1880**, 100.
49) O. Lehmann, Ann. Phys. [2] **25**, 173, 1885.
50) Naumann, Journ. prakt. Chem. **50**, 11, 310, 1895.
51) Buchner, Ann. Pharm. [2] **147**, 53.
52) Chevreul, Compt. rend. **85**, 493, 1877.
53) Knop, Molekularkonstitution und Wachstum der Kristalle. Leipzig 1867.
54) Krickmeyer, Ztschr. physik. Chem. **21**, 53, 1896.
55) Fock, Ztschr. f. Krystall. **28**, 337, 1897.
56) Goßner, Ztschr. f. Krystall. **40**, 69, 1904.
57) Le Blanc und Rohland, Ztschr. physik. Chem. **19**, 261, 1896.
58) Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 680, 1889.
59) Gladstone und Perkin, Journ. Chem. Soc. **55**, 750, 1889.
60) Kopp, Spl. **3**, 289, 1864/65.
61) Bineau, Ann. chim. phys. [3] **68**, 416, 1863.
62) Deville und Trost, Compt. rend. **49**, 239, 1859; **56**, 891, 1863; Ann. Chem. Pharm. **113**, 42, 1860; **127**, 274, 1863.
63) Neuberg, Ber. **24**, 2543, 1891.
64) Pullinger und Gardner, Chem. News **63**, 80, 1891.
65) Ramsay und Young, Ztschr. phys. Chem. **1**, 244, 1887.
66) Than, Lieb. Ann. **131**, 131, 1861.
67) Baker, Journ. Chem. Soc. **65**, 611, 1894.
68) Gutmann, Lieb. Ann. **299**, 267, 1897.
69) Baker, Journ. Chem. Soc. **73**, 422, 1898.
70) Pébal, Ann. Chem. Pharm. **123**, 199, 1862.
71) Than, Ann. Chem. Pharm. **131**, 129, 1861.
72) Tommasi, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **14**, 353, 1881.
73) Reinh. und Rud. Blochmann, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **24**, 2765, 1891.
74) Lieben, Bull. soc. chim. [2], **3**, 70, 1864; Wanklyn, Phil. Mag. [4] **29**, 112, 1864; Kekulé, Ann. Chem. Pharm. **106**, 143, 1858; Cannizaro, Jahresber. **1859**, 12; Wurtz, Repert. chim. pure **2**, 38, 1859; Bödecker, Jahresber. **1859**, 28; Erlenmeyer, Ztschr. f. Chem. **1863**, 620, 650, 736; Marignac, Jahresber. **1863**, 41; **1864**, 83; Wanklyn und Robinson, Compt. rend. **56**, 1237, 1863.
75) Brenemann Chem. News **61**, 153, 1890; Jahresber. **1890**, 411.
76) Horstmann, Ber. d. dtsch. chem. Ges. **2**, 137, 1869.
77) Marignac, Compt. rend. **67**, 877, 1868.
78) Isambert, Compt. rend. **102**, 1313, 1886.
78a) Isambert, Compt. rend. **100**, 857, 1885.
79) J. J. Thomson, Phil. Mag. **29**, 358, 1890.
80) v. Hemptinne, Ztschr. physik. Chem. **12**, 267, 1893.
81) Braun, Ztschr. phys. Chem. **13**, 158, 1894.
82) J. Thomsen, Ztschr. physik. Chem. **13**, 401, 1894.
83) Ostwald und Rogow, Ztschr. phys. Chem. **11**, 657, 1893.
84) Schiff und Monsacchi, Ztschr. physik. Chem. **21**, 277, 1896.
85) Schiff, Lieb. Ann. **108**, 341, 1858; **110**, 74, 1859.
86) Geritsch, Ann. Phys. Beibl. **15**, 748, 1891.
87) Michel und Krafft, Ann. chim. phys. [3] **41**, 471, 1854.
88) Nicol, Ann. Phys. Beibl. **7**, 567, 1883.

89) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 121, 100, 1895.
90) Buchkremer, Ztschr. physik. Chem. 6, 161, 1890.
91) O. Fuchs, Ztschr. angew. Chem. 1898, 904.
92) Thomsen, Thermoch. Unters. II, 76, 406, Leipzig.
93) Mulder, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water, S. 57; Rotterdam 1864.
94) de Coppet, Ann. chim. phys. [4] 25, 518, 1872.
95) de Coppet, Ztschr. phys. Chem. 22, 239, 1897.
96) Rüdorff, Pogg. Ann. 114, 71, 1861.
97) Guthrie, Phil. Mag. [5] 1, 360, 1876.
98) Meerburg, Ztschr. anorg. Chem. 37, 203, 1903.
99) Guthrie, Phil. Mag. [4] 49, 269, 1875.
100) Comey, Dictionary of chemical solubilities inorganic. London 1896.
101) Fizeau, Compt. rend. 64, 314, 1867; Pogg. Ann. 132, 292, 1867.
102) Dewar, Chem. News 85, 277, 1902.
103) Gerlach, Salzlösungen, Freiberg 1859.
104) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. 154, 1, 215, 1875.
105) Noyes, Ztschr. physik. Chem. 6, 256, 1890.
106) Braun, Ztschr. physik. Chem. 1, 259, 1887.
107) Sorby, s. in Ostwalds Lehrb. d. allg. Chem., 2. Aufl. I, 1045.
108) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 1877.
109) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 4, 104, 1875.
110) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. 9, 333, 1892.
111) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 29, 1873.
111 a) Thomsen, Thermoch. Unters. Band 1.
112) Rüdorff, Ber. 2, 68, 1869.
113) Stackelberg, Ztschr. physik. Chem. 20, 166, 1896.
114) Traube, Ztschr. anorg. Chem. 3, 11, 1893.
115) Ruppin, Ztschr. physik. Chem. 14, 471, 1894.
116) Bach, Ztschr. physik. Chem. 9, 260, 1892.
117) Buchkremer, Ztschr. physik. Chem. 6, 161, 1890.
118) Dijken, Ztschr. physik. Chem. 24, 81, 1897.
119) W. H. Perkin, Chem. News 62, 255, 1890.
120) Canestrini, Riv. Scientif. industr. 1892, 33.
121) Schumann, Wied. Ann. 31, 14, 1887.
122) F. Braun, Wied. Ann. 31, 331, 1887.
123) F. Braun, Ztschr. physik. Chem. 1, 264, 1887.
124) Gilbault, Ztschr. physik. Chem. 24, 385, 1897.
125) Röntgen und Schneider, Wied. Ann. [2] 31, 1000, 1887.
126) Spring, Ztschr. physik. Chem. 2, 536, 1888; 9, 744, 1892.
127) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. 1, 285, 1887.
128) Kanitz, Ztschr. physik. Chem. 22, 336, 1897.
129) Abegg, Ztschr. physik. Chem. 11, 248, 1893.
130) Cohen, Ann. d. Phys. [2] 45, 666, 1892.
131) s. bei Voigtländer, Ztschr. physik. Chem. 3, 330 f., 1888; Scheffer, Ztschr. physik. Chem. 2, 390, 1888; Nernst, Ztschr. physik. Chem. 2, 628, 1888.
132) Long, Ann. d. Phys. [2] 9, 613, 1880; Phil. Mag. [5] 9, 313, 413.
133) J. C. Graham, Ztschr. physik. Chem. 50, 257, 1905.
134) Walden, Ztschr. physik. Chem. 10, 727, 1892.
135) de Coppet, Compt. rend. 131, 178, 1900.
136) Tammann, Mém. de l'Acad. Petersb. [7] 35, 1887.
137) Tammann, Wied. Ann. 24, 530, 1885.
138) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. 26, 413, 1887.
139) Walker, Ztschr. physik. Chem. 2, 602, 1888.
140) Raoult, Compt. rend. 87, 167, 1878.
141) W. Biltz, Ztschr. physik. Chem. 40, 198, 1902.
142) E. H. Loomis, Wied. Ann. 57, 502, 1896; 60, 527, 1897.
143) H. C. Jones, Ztschr. physik. Chem. 11, 114, 1893.
144) Rüdorff, Pogg. Ann. 114, 55, 63, 1861.

145) Jones und West, Amer. Chem. Journ. **34**, 557, 1905.
146) Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161, 1885.
147) van't Hoff und Reicher, Ztschr. physik. Chem. **3**, 198, 1889.
148) Rudolphi, Ztschr. physik. Chem. **17**, 400, 1895.
149) de Vries, Ztschr. physik. Chem. **3**, 103, 1889.
150) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. **1**, 635, 1887.
151) Kistiakowsky, Ztschr. physik. Chem. **6**, 119, 1890.
152) de Coppet, Ann. chim. phys. [4], **23**, 366, 1871 **25**, 502, 1872; **26**, 539, 1872.
153) Noyes, Ztschr. physik. Chem. **9**, 608, 1882.
154) Engel, Compt. rend. **102**, 621, 1886.
155) Jones und Getmann, Ztschr. physik. Chem. **49**, 433, 1904.
156) Kolbe, Ann. Pharm. **64**, 236, 1847.
157) Hautefeuille, Bull. soc. chim. [2] **7**, 198, 1867.
158) s. Gmelin-Kraut, Handb. 1872, II, 1, S. 422.
159) Rose, Pogg. Ann. **38**, 117, 1836.
160) Gmelin-Kraut, Handb. 1872, II, 1, S. 569.
161) Tommasi, Chem. News **43**, 241, 1881.
162) Leeds, Chem. News **39**, 17, 1879.
163) Leeds, Amer. Chem. Journ. **2**, 246, 1880.
164) Cornwall, Amer. Chem. Journ. **2**, 45, 1880.
165) Wright, Chem. Soc. Journ. **39**, 357, 1881.
166) Berger, Bull. soc. chim. Paris [3] **31**, 662, 1904.
167) Arctowski, Ztschr. anorg. Chem. **6**, 377, 1894.
168) Berthelot, Compt. rend. **103**, 911, 1886.
169) Lunge, Dingl. polyt. Journ. **261**, 131, 1886.
170) Gattermann und Schmidt, Berichte **20**, 858, 1887.
171) Vignon, Compt. rend. **108**, 96, 1889.
172) Schreib, Ztschr. angew. Chem. **1889**, 211.
173) Cantoni und Goguelia, Bull. soc. chim. Paris [3] **31**, 282, 1904.
174) Loven, Ztschr. anorg. Chem. **11**, 404, 1896; W. Herz, Ztschr. anorg. Chem. **21**, 243, 1899; **22**, 297, 1900; **23**, 222, 1900; **24**, 123, 1900; W. Herz und G. Muß, Ztschr. anorg. Chem. **38**, 138, 1904.
175) Landolt, Berl. Akad. Ber. **1887**, 21, 745.
176) Masson, Ztschr. physik. Chem. **29**, 501, 1899.
177) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. **4**, 240, 1889.
178) Buchböck, Ztschr. physik. Chem. **23**, 143, 1897.
179) Lobry de Bruyn, Ztschr. physik. Chem. **10**, 787, 1892.
180) Gérardin, Ann. chim. phys. [4] **5**, 147, 1865.
181) Bathrick, Journ. Phys. Chem. **1**, 159, 1896.
182) Carrara, Gazz. chim. Ital. **26**, I, 104, 1896.
183) Zanninovich-Tessarin, Ztschr. physik. Chem. **19**, 251, 1896.
184) Herz und Knoch, Ztschr. anorg. Chem. **46**, 193, 1905.
185) Franklin und Kraus, Amer. chem. Journ. **20**, 820, 1898.
186) Broom, Beibl. **10**, 604, 1886.
187) Franklin und Kraus, Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 499, 1904.
188) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **24**, 83, 1900.
189) Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **23**, 277, 1900.
190) Moissan, Compt. rend. **133**, 713, 1901.
191) Kahlenberg und Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **6**, 447, 1902.
192) Santi, Boll. Chim. Farm. **43**, 673, 1904.
193) Troost, Compt. rend. **88**, 578, 1879.
194) Engel, Bull. soc. chim. [3] **6**, 15, 17, 1891.
195) Meyerhoffer, Monatsh. **17**, 13, 1896.
196) Thomsen, Thermoch. Untersuchungen III.
197) Forch, Ann. Phys. **17**, 744, 1905.
198) Volkmann, Wied. Ann. **17**, 374, 1882.
199) Whatmough, Ztschr. physik. Chem. **39**, 154, 1902.
200) Kohlrausch und Grotrian, Pogg. Ann. **154**, 1, 215, 1875.
201) Marignac, Ann. phys. chim. [5] **8**, 410, 1876.

202) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, 3. Aufl., S. 760.
203) Arrhenius, Ztschr. physik. Chem. 9, 487, 1892.
204) Dennhardt, Wied. Ann. 67, 325. 1899.
205) Sprung, Pogg. Ann, 159, 1, 1876.
206) Schönbein, Journ. prakt. Chem. 84, 385, 1861.
207) Bosetti, Arch. Pharm. [3] 27, 120, 1889.
208) Retgers, Ztschr. physik. Chem. 9, 318, 1892.
209) Eder, Wiener Akademieberichte 86, 1284, 882.
210) Slavík, Ztschr. Krystall. 36, 268, 1902.
211) Schröder, Ann. Chem. 192, 301, 1878.
212) Thümmel, Arch. Pharm. [3] 26, 1124, 1888.
213) Thomsen, Thermoch. Unters. Leipzig. II, 406.
214) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 449, 1880.
215) Berthelot, Thermochimie, Bd. I, 222. Paris 1897.
216) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 330, 1877.
217) Guthrie, Phil. Mag. [4] 49, 213, 1875.
218) Favre und Valson, Compt. rend. 77, 802, 1873.
219) Nicol, Beiblätter 7, 567, 1863.
220) Perkin, Chem. News 62, 255, 1890.
221) Zelinsky und Krapiwin, Ztschr. physik. Chem. 21, 40, 1896.
222) Dutoit und Levier, Journ. Chim. Phys. 3, 435, 1905.
223) Cady, Journ. Phys. Chem. 1, 707, 1896—97.
224) Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. 32, 521, 1905.
225) Carrara, Accad. dei Lincei Rend. [5] 4, II, 63, 73, 1895.
226) Tammann und Hirschberg, Ztschr. physik. Chem. 13, 545, 1894.
227) Troost, Compt. rend. 92, 715, 1881.
228) Roozeboom, Ztschr. physik. Chem. 2, 460, 1888; Rec. 4, 361, 1885.
229) Jones und Lindsay, Amer. Chem. Journ. 28, 329, 1902.
230) Roozeboom, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 2398, 1881.
231) Jackson und Derby, Amer. Chem. Journ. 24, 15, 1899.
232) Guyard, Compt. rend. 97, 526, 1883; Monit. scient. [3] 13, 1011, 1883.
233) Raschig, Ann. Chem. 241, 253, 1887.
234) Jacobsen, N. Jahrb. Pharm. 20, 91, 1864; C. 1884, 192.
235) Schröder, Dichtigkeitsmessungen, Heidelberg, Bassermann 1873.
236) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 477, 1880.
237) Eder, Dingl. polyt. Journ. 221, 189, 1876.
238) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 16, 330, 1877.
239) Spring, Ztschr. physik. Chem. 2, 532, 1888.
240) Leeds, Pharm. Journ. Trans. [3] 9, 1017, 1879; J.-B. 1879, 182.
241) Walden und Centnerszwer, Ztschr. physik. Chem. 39, 513, 1902.
242) Goßner, Ztschr. f. Krystall. 40, 69, 1904.
243) A. de Schulten, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 23, 158, 1900.
244) Johnson, Chem. News 37, 270, 1878.
245) Wheeler, Barness und Pratt, Amer. Chem. Journ. 19, 672, 1897.
246) Abegg und Hamburger, Ztschr. anorg. Chem. 50, 403, 1906.
247) Nicol, Phil. Mag. [5] 16, 121, 1883.
248) Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes. Stockholm 1884.
249) Carrara, Gazz. chim. ital. 27, 207, 1897.
250) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 29, 76, 1873.
251) Levi und Voghera, Gazz. chim. ital. 35, I, 277, 1905.
252) von Lasczynski und von Gorski, Gazz. chim. ital. 27, I, 422, 1897.
253) Jones und Getman, Amer. Chem. Journ. 31, 34, 1904.
254) Langlois, Berzelius' Jahresb. 1822, 84.
255) Lance, Compt. rend. 124, 819, 1897.
256) Lance und de Bourgade, D.R.P. 100775.
257) Figuier, Compt. rend. 102, 694, 1886.
258) Journ. f. Gasbel. 39, 117, 140, 1896.
259) Bineau, Ann. Chem. Pharm. 32, 230, 1839.

260) Pendrié, Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung **31**, 1006, 1888.
261) Salvadori, Gazz. chim. ital. **35**, I, 236, 1905.
262) Isambert, Compt. rend. **94**, 958, 1882; Ann. chim. phys. [5], **28**, 332, 1883.
263) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie, Band II, 1887.
264) Berthelot, Compt. rend. **91**, 79, 1880.
265) Zeise, Ann. Chem. Pharm. **47**, 36, 1843.
266) Liebig, Ann. Chem. Pharm. **61**, 126, 1847.
267) Claus, Ann. Chem. Pharm. **179**, 112, 1875.
268) Millon, Jahresb. **1860**, 237.
269) Gries, Jahresb. **1861**, 340.
270) Schulze, Journ. prakt. Chem., [2] **27**, 518, 1883.
271) Tscherniak und Günsburg, Berichte **12**, 140, 2024, 1879; **15**, 98, 1882.
272) Arnu, Ber. **16**, 418, 1883.
273) Dyson, Dingl. polyt. Journ. **251**, 457, 1884.
274) Wolfrum, Berichte 1887, 666.
275) Gorke, Dissertation, Leipzig 1905.
276) Patent der British cyanides company lim., Centralbl. **1903**, I, 114.
277) Patent der Rheinischen Dynamitfabrik, Centralbl. **1904**, I, 773.
278) Volhard, Lieb. Ann. **190**, 1, 1877.
279) Liesegang, Phot. Arch. **35**, 17, 97, 1894.
280) Reynolds, Ann. Chem. Pharm. **150**, 255, 1869.
281) Clark, Sill. Amer. Journ. [3] **14**, 281, 1877.
282) de Coppet, Compt. rend. **132**, 1218, 1901.
283) Volhard, Journ. prakt. Chem. [2] **9**, 11, 1874.
284) Gorke, Dissertation, Leipzig 1905.
285) S. Cohn, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 43, 1887.
286) Faßbender, Berichte **11**, 1968, 1878.
287) Losanitsch und Jovitschitsch, Ber. **30**, 135, 1897.
288) Divers, Proc. Chem. Soc. **15**, 122, 1899; **16**, 140, 1900.
289) Roozeboom, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **8**, 267, 1899.
290) Matignon, Ann. chim. phys. [6] **28**, 527, 1893.
291) Joannis, Ann. chim. phys. [5] **26**, 482, 1882; s. ferner Landolt-Börnstein, Tabellen, S. 435.
292) Clowes, Ztschr. f. Chem. **1866**, 190.
293) Schröder, Berichte **11**, 2215, 1878.
294) Rüdorff, Pogg. Ann. **145**, 608, 1872.
295) Trey, Ztschr. f. physik. Chem. **22**, 424, 1897.
296) Liesegang, Phot. Arch. **34**, 145, 177, 1893.
297) Goßner, Ztschr. Kristall. **38**, 110, 1903.
298) Lidow, Bull. soc. chim. [2] **42**, 316, 1884.
299) Lasczynski, Ztschr. f. Elektroch. **2**, 56, 1895—96.
300) Jones, Amer. Chem. Journ. **27**, 16, 1902.
301) Matignon, Ann. chim. phys. [6] **28**, 84, 1893.
302) Reynolds und Werner, Proc. Chem. Soc. **18**, 207, 1902; Journ. Chem. Soc. **83**, 1, 1903.
303) Waddel, Journ. of phys. Chem. **2**, 525, 1899.
304) Berthelot, Thermochimie II.
305) Findlay, Journ. Chem. Soc. **85**, 403, 1904.
306) Dutoit und Aston, Compt. rend. **125**, 240, 1897.
307) Munro, Journ. Chem. Soc. **49**, 632, 1886.
308) Kastle und Elvove, Amer. Chem. Journ. **31**, 550, 1904.
309) Bineau, Ann. chim. phys. **67**, 230, 1838; **68**, 435, 1838; **70**, 261, 1839.
310) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 187, 1875.
311) Bloxam, Chem. News **68**, 97, 1893.
312) Maumené, Compt. rend. **89**, 506, 1879.
313) Thomsen, Thermochem. Unters. I, 264.
314) Troost, Compt. rend. **88**, 1267, 1879.
315) Isambert, Compt. rend. **92**, 919, 1881; **94**, 958, 1883.
316) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chem. Leipzig 1887. Band II, S. 684.

317) Horstmann, Suppl. 6, 74, 1868.
318) Walker und Lumsden, Journ. Chem. Soc. 71, 432, 1897.
319) Isambert, Compt. rend. 95, 1355, 1882.
320) Salet, Compt. rend. 86, 1080, 1878.
321) Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 88, 1239, 1879.
322) Engel und Moitessier, Compt. rend. 88, 1201, 1879.
323) van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik, 1896.
324) Berthelot, Compt. rend. 90, 779, 1880; Ann. chim. phys. [5] 20, 255, 1880.
325) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 1, 1879.
326) Raoult, Compt. rend. 98, 510, 1884.
327) Wetherill, Am. chem. Journ. 40, 338, 1865.
328) Donath, Chemiker-Ztg. 1891, 1021.
329) Dyson, Dingl. polyt. Journ. 251, 457, 1884.
330) Kunheim & Comp., Dingl. polyt. Journ. 252, 411, 1884 (Patent).
331) Laming, Jahresb. 1863, 713; 1864, 168.
332) Spence, Chem. News 14, 272, 1866.
333) Gay-Lussac, Ann. chim. phys. 40, 302, 1829; Pogg. Ann. 15, 538, 1829.
334) Vauquelin, Ann. chim. phys. 6, 42, 1817.
335) Bloxam, Journ. Chem. Soc. 67, 277, 1895.
336) Fritzsche, Journ. prakt. Chem. 24, 460, 1841; 32, 313, 1844.
337) Sabatier, Ann. chim. phys. [5] 22, 73, 1881.
338) Byers, Amer. Chem. Journ. 28, 490, 1902.
339) Lenher und Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 20, 277, 1898.
340) Fabre, Compt. rend. 103, 269, 1886.
341) Melikoff und Pissarjewsky, Berichte 30, 3144, 1897; 31, 152, 446, 1898; Journ. russ. phys.-chem. Ges. 30, 475, 1898; Ztschr. anorg. Chem. 18, 89, 1898.
342) Cross und Bevan, Proc. Chem. Soc. 6, 22, 1890.
343) Foerster, Berichte 24, 690, Ref., 1891.
344) Siehe bei Graham-Otto, III, 488, 1884.
345) Wonfor, Phil. Mag. 63, 75, 1824.
346) Fresenius, Jahresb. 1863, 157.
347) Wächter, Journ. prakt. Chem. 30, 321, 1843.
348) Retgers, Ztschr. physik. Chem. 5, 436, 1890.
349) Mitscherlich, Pogg. Ann. 52, 85, 1841.
350) Gladstone, Journ. Chem. Soc. 59, 589, 1891.
351) Schlösing, Compt. rend. 73, 1269, 1871.
352) Alvisi, Patentbl. 20, 567, 1898; D. R.-P. 103993.
353) Miolati, Patent. Kl. 12 k. Nr. 112682.
354) Mitscherlich, Pogg. Ann. 25, 300, 1842.
355) Roscoe, Lieb. Ann. 125, 346, 1861.
356) Retgers, Ztschr. physik. Chem. 8, 16, 1891.
357) Barker, Proc. Chem. Soc. 22, 111, 1906.
358) Clark, Berichte 12, 1398, 1879.
359) Alvisi, Gazz. chim. ital. 29, I, 121, 1899.
360) Serullas, Ann. chim. phys. 46, 304, 1831.
361) Raoult, Compt. rend. 98, 810, 1884.
362) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 27, 218, 1882.
363) Maumené, Compt. rend. 70, 147, 1870.
364) Kraut, s. Gmelin-Kraut, Handb. II 1, 560. Heidelberg 1872.
365) Bosetti, Arch. Pharm. [3] 27, 120, 1889.
366) W. Foster, Journ. Chem. Soc. 33, 470, 1886.
367) Rammelsberg, Pogg. Ann. 52, 85, 1833.
368) Siehe Gmelin-Kraut, Handb. 1872, II 1, S. 289, 495.
369) Marignac, Ann. min. [5] 9, 1, 1856.
370) Guyard, Compt. rend. 97, 526, 1883; Monit. scientif. [3] 13, 1011, 1883.
371) Eakle, Ztschr. Kryst. 26, 558, 1896.
372) A. Ries, Ztschr. Kryst. 41, 243, 1905.
373) Meerburg, Ztschr. anorg. Chem. 45, 324, 1905.
374) Rammelsberg, Pogg. Ann. 44, 555, 1838.

375) Blomstrand, Journ. prakt. Chem. N. F. **40**, 338, 1889.
376) Ditte, Ann. chim. phys. [6] **21**, 146, 1890.
377) Rammelsberg und Groth, Pogg. Ann. **134**, 379, 1902.
378) Ihre, Berichte **9**, 316, 1876.
379) Langlois, Ann. chim. phys. [3] **34**, 257, 1852; Lieb. Ann. **83**, 153, 1852.
380) Maurice Prud'homme, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **21**, 236, 1899; Bull. Soc. Ind. Mulhouse **70**, 216, 1899.
381) Marignac, Ann. Min. [5] **12**, 25, 1857.
382) Röhrig, Journ. prakt. Chem. [2] **37**, 217, 1888.
383) Hartog, Compt. rend. **104**, 1793, 1887.
384) Lachomette, Centralbl. **1889**, 485.
385) Carpenter und Linder, Journ. Soc. Chem. Ind. **24**, 63, 1904.
386) Divers und Ogawa, Proc. Chem. Soc. **16**, 63, 1900; Journ. Chem. Soc. **77**, 335, 1900.
387) de Forcrand, Compt. rend. **100**, 244, 1885; Ann. chim. phys. [6] **11**, 277, 1887.
388) Muspratt, Ann. Chem. Pharm. **50**, 269, 1844.
389) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 189, 1875.
390) Muspratt, Phil. Mag. [3] **30**, 414, 1847.
391) Fock und Klüß, Berichte **23**, 3149, 1890.
392) Barbaglia und Gucci, Berichte **13**, 2325, 1880.
393) Rochleder, Jahresb. **1856**, 291.
394) G. Tauber, Berichte **21**, 763, 1888 (Patent).
395) Marignac, Ann. Min. [5] **2**, 29, 1857.
396) Schwicker, Berichte **22**, 1732, 1889.
397) Hartog, Am. Journ. of Pharm. **20**, 3, 1890; Centralbl. **1890**, II, 200.
398) Mond, Berichte **17**, 390, 1884, Ref.
399) de la Martellière, Chem.-Ztg. **1881**, 128.
400) Lachomette, Centralbl. **1889**, 485 (Patent).
401) Grouven, Chem. Ind. **1878**, 398 (Patent).
402) Siehe bei Leybold, Dingl. polyt. Journ. **267**, 31, 81, 125, 1888; **268**, 136, 172, 586; **269**, 268.
403) Wolfrum, Berichte **18**, 406, 1887.
404) Zimpell, Centralbl. **1905**, II, 725 (Patent); Journ. f. Gasbel. **48**, 683, 1905.
405) Berlin-Anhaltische Maschinenbau-A.-G., Centralbl. **1906**, I, 107 (Patent).
406) Ost, Ztschr. angew. Chem. **19**, 609, 1906.
407) Veevers, Dingl. polyt. Journ. **1891**.
408) Péchard, Compt. rend. **109**, 145, 1889.
409) Priwoznik, Berichte **25**, 2200, 1892.
410) Brown, Chem. News **53**, 217, 1886.
411) Baxter, Chem. News **53**, 223, 1886.
412) Pichard, Chem. Soc. Ind. Journ. **4**, 460, 1885.
413) van Deventer und van de Stadt, Ztschr. physik. Chem. **9**, 54, 1892.
414) Thomsen, Thermochem. Unters. Band III.
415) Thomsen, Thermochem. Unters. Band I.
416) Berthelot, Thermochimie I.
417) Alluard, Compt. rend. **59**, 500, 1864.
418) Schiff, Lieb. Ann. **110**, 167, 1859.
419) Kohlrausch, Wied. Ann. **6**, 1, 145, 1879.
420) de Lannoy, Ztschr. physik. Chem. **18**, 443, 1895.
421) Tammann, Ztschr. physik. Chem. **17**, 630 f., 1895.
422) Dehérain, Centralbl. **1888**, 152.
423) Gerlach und Vogel, Centralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II, **14**, 124, 1905.
424) Mitscherlich, Pogg. Ann. **18**, 168, 1830.
425) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **3**, 510, 1889; **8**, 29, 1891; **10**, 547, 1892; **15**, 534, 1894.
426) Retgers, Ztschr. phys. Chem. **3**, 310, 1889.
427) Pettersson, Berichte **9**, 1559, 1876.
428) Siehe Rammelsberg, Handbuch der krystallographisch-physikalischen Chemie 1882.

429) Marchand, Pogg. Ann. 42, 556, 1837.
430) Reik, Monatsh. f. Chemie 23, 1033, 1902.
431) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 449, 1880.
432) Berthelot, Ann. chim. phys. [4] 29, 440, 448, 1873.
433) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 17, 178, 1878.
434) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 4, 106, 1875.
435) Chroustchoff, Compt. rend. 95, 221, 1882.
436) Gladstone, Journ. chem. soc. 59, 595, 1891.
437) Tammann, Ztschr. physik. Chem. 18, 625, 1895.
438) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. 26, 413, 1887.
439) Jones und Carroll, Amer. Chem. Journ. 20, 284, 1902.
440) Raoult, Ztschr. physik. Chem. 2, 489, 1888.
441) Jones und Mackay, Amer. Chem. Journ. 9, 115, 1897.
442) Rüdorff, Pogg. Ann. 145, 610, 1872.
443) Kohlrausch, siehe Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, Tabellen, S. 738.
444) Klein, Wied. Ann. 27, 151, 1886.
445) Jones und Caldwell, Amer. Chem. Journ. 25, 349, 1901.
446) Köppe, Ztschr. physik. Chem. 16, 275, 1895.
447) Tammann, Ann. Phys. [2] 34, 299, 1888.
448) Emmerling, Landw. Vers.-Stat. 32, 440, 1886.
449) Lachaud und Lepierre, Bull. soc. chim. Paris [3] 7, 603, 1892.
450) Delépine, Compt. rend. 141, 885, 1905.
451) Heynsius, Centralbl. 1885, 308.
452) Kander, Arch. experim. Pathol. und Pharmakol. 20, 411, 1886.
453) Crismer, Annal. de la Soc. méd.-chirurg. de Liège 1891, 183.
454) Bodländer, Ztschr. physik. Chem. 7, 318, 1891.
455) Traube und Neuberg, Ztschr. physik. Chem. 1, 509, 1887.
456) Marignac, Ann. Min. [5] 12, 38, 1857.
457) Link, Crells chem. Ann. 1796 [1], 25.
458) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 107, 83, 1858.
459) Thomsen, Thermochem. Unters. III, 95.
460) Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] 20, 255, 1897.
461) Goßner, Ztschr. Kryst. 39, 381, 1904.
462) Mitscherlich, Pogg. Ann. 39, 195, 1836.
463) Johnson und Chittenden, Sill. Amer. Journ. [3] 15, 131, 1878.
464) Wyrouboff und Mallard, Bull. Soc. Min. 3, 5, 1880.
465) Wyrouboff, Bull. Soc. Min. 3, 199, 1880.
466) Retgers, Ztschr. f. physik. Chem. 8, 60, 1891.
467) Schreinemakers und Cocheret, Chemisch Weekblad 2, 771, 1905; Centralbl. 1906, I, 217.
468) Schreinemakers und Bornwater, Chemisch Weekblad 3, 569, 1906; Centralbl. 1906, II, 1306.
469) Schiff, Ann. Chem. Pharm. 114, 68, 1860.
470) Mitscherlich, Pogg. Ann. 58, 469, 1843.
471) Lang, Wien. Akad. Ber. 45, 108, 1862.
472) Reinsch, Ztschr. Krystall. 9, 561, 1884.
473) Zöller, Centralbl. 1874, 553.
474) Wibel, Berichte 7, 394, 1874.
475) Ditte, Compt. rend. 84, 86, 1877.
476) Sullivan, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 529, 1905.
477) Bell und Taber, The Journ. of Phys. Chem. 10, 119, 1906.
478) Schulze, Berichte 17, 2705, 1884.
479) R. Weber, Berichte 2497, 1884.
480) Rammelsberg, Pogg. Ann. 56, 298, 1842.
481) Arppe, Ann. Chem. Pharm. 96, 113, 1889.
482) Fock und Klüß, Berichte 22, 3099, 1889.
483) Wyrouboff, Bull. soc. franç. de Minéral 13, 152, 1890; Centralbl. 1890, II, 686.
484) Spring, Berichte 7, 1157, 1874.

485) Senderens, Compt. rend. **104**, 58, 1887.
486) Pierron, Bull. Soc. Chim. Paris **21**, 477, 1899.
487) Fock und Klüß, Berichte **23**, 534, 1890.
488) Heeren, Pogg. Ann. **7**, 172, 1826.
489) Klüß, Ann. Chem. **246**, 179, 1888.
490) Fock und Klüß, Berichte **24**, 3017, 1891.
491) Berthelot, Compt. rend. **114**, 876, 1892.
492) Elbs, Journ. prakt. Chem. [2] **48**, 185, 1893.
493) Müller und Friedberger, Ztschr. Elektrochem. **8**, 230, 1902.
494) Fock, Ztschr. Krystall. **22**, 29, 1893.
495) Sabanejeff, Ztschr. anorg. Chem. **17**, 480, 1898.
496) Marshall, Berichte **24**, 938, 1891. Ref.
497) Moeller, Ztschr. physik. Chem. **12**, 560, 1893.
498) Knecht und Hibbert, Berichte **38**, 3318, 1905.
499) Marshall, Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**, 163, 1900.
500) Seyewitz und Trawitz, Compt. rend. **137**, 130, 1903.
501) Marshall und Inglis, Proc. Roy. Soc. Edinb. **24**, 88, 1902.
502) Elbs und Schönherr, Ztschr. Elektrochem. **1**, 417, 468, 1894/95; **2**, 162, 245, 1895/96.
503) Kempf, Berichte **38**, 3966, 1905.
504) Muspratt, Ann. Chem. Pharm. **70**, 275, 1849.
505) Topsoë, Wien. Akad. Ber. **66**, 18, 1872.
506) Rammelsberg, Krystallogr. Chem. Bd. I, 497.
507) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **8**, 6, 1891.
508) Cameron und Davy, Chem. News **38**, 133, 1878.
509) Weinland und Barttlingck, Berichte **36**, 1397, 1903.
510) Smith, Journ. Chem. Soc. **89**, 473, 1906.
511) Schönbein, Ann. Chem. Pharm. **124**, 1, 1862.
512) Bence Jones, Phil. Trans. **2**, 399, 1851.
513) Boettger, Journ. prakt. Chem. **85**, 396, 1862.
514) O. Loew, Ztschr. f. Chem. **6**, 65, 269, 1870.
515) Than, Journ. prakt. Chem. [2] **1**, 145, 1870.
516) Boettger, Chem. Centralbl. **1870**, 101.
517) J. D. Boeke, Chem. News **22**, 57, 1870.
518) H. Struve, Petersb. Akad. Bull. **15**, 325, 1871.
519) L. T. Wright, Berichte **11**, 2146, 1878.
520) Carius, Ann. Chem. Pharm. **174**, 31, 311, 1874.
521) Weith und Ad. Weber, Berichte **7**, 1745, 1874.
522) Bohlig, Ann. Chem. Pharm. **125**, 21, 1863.
523) P. Freda, Berichte 1385, 1878. Ref.
524) von Lösecke, Arch. Pharm. [3] **14**, 54, 1878.
525) Leeds, Chem. News **40**, 70, 1879; Ann. Chem. Pharm. **200**, 286, 1880.
526) Scheurer-Kestner, Bull. Soc. Chim. [2] **29**, 289, 1883.
527) Leeds, Journ. Am. Chem. Soc. **6**, 3, 1884; Chem. News **49**, 237, 1884.
528) O. Löw, Berichte **23**, 1443, 1890.
529) Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiol. Chem. **2**, 1, 1878.
530) Hodgkinson und Lowndes, Chem News **58**, 27, 1888.
531) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **12**, 445, 1877; Bull. Soc. Chim. [2] **27**, 338, 1877.
532) Berzelius, Gilb. Ann. **40**, 206, 1812.
533) Millon, Ann. chim. phys. [3] **19**, 255, 1847.
534) O. L. Erdmann, Journ. prakt. Chem. **97**, 395, 1866.
535) Berthelot, Bull. Soc. Chim. [2] **21**, 55, 1874.
536) Warren, Chem. News **64**, 290, 1891.
537) S. P. L. Sörensen, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 1, 1894.
538) Biltz und Gahl, Ztschr. Elektrochem. **11**, 409, 1905; Gahl, Dissertation, Göttingen 1905.
539) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **20**, 255, 1880.
540) Berthelot, Compt. rend. **78**, 102, 1874.

541) Corenwinder, Ann. chim. phys. [3] 26, 296, 1849.
542) Angeli und Boeris, Acad. dei Linc. [5] 1, II, 70, 1892; Gazz. chim. 22, II, 349, 1892.
543) Wegscheider, Ztschr. physik. Chem. 36, 543, 1901.
544) Arndt, Ztschr. physik. Chem. 39, 64, 1902.
545) Blanchard, Ztschr. physik. Chem. 41, 681, 1902.
546) Arndt, Ztschr. physik. Chem. 45, 570, 1903.
547) Blanchard, Ztschr. physik. Chem. 51, 117, 1905.
548) Veley, Journ. Chem. Soc. 83, 736, 1903.
549) Berger, Bull. Soc. Chim. [3] 41, 682, 1904.
550) Veley, Proc. Roy. Soc. 44, 239, 1888; Phil. Trans. 179, Series A, 257, 1888.
551) O. Löw, Berichte 23, 3018, 1890.
552) Vondraček, Ztschr. anorg. Chem. 39, 37, 1904.
553) C. Roth, Berichte 23, 714, 1890 (Patent).
554) Benker, Chem.-Ztg. 1892, 654.
555) Groendahl und Landin, Monit. scientif. [4] 7, II, 257, 1893 (Patent).
556) Wahlenberg, E. P. 12451, 1889.
557) Carez, Centralbl. 1890, I, 64 (Patent).
558) Craig, Centralbl. 1897, II, 453 (Patent).
559) Fairley, Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 211, 1897.
560) Fairley, Centralbl. 1898, II, 463 (Patent).
561) Lennox, Centralbl. 1898, II, 78 (Patent).
562) Rudeloff, Centralbl. 1906, I, 420.
563) Emil Naumann, Centralbl. 1906, I, 420.
564) Nithack, Centralbl. 1898, I, 647.
565) Kingzett, Chem. News 43, 97, 1881.
566) C. Roth, Centralbl. 1904, I, 618 (Patent).
567) Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Band I, S. 126. Leipzig 1901.
568) von Zawidzki, Ztschr. physik. Chem. 47, 727, 1904.
569) O. Lehmann, Ztschr. Kryst. 1, 97, 1877.
570) Bellati und Romanese, Ann. Phys. Beibl. 11, 520, 1887; Atti Ist. Ven. [6] 1395, 1886.
571) Schwarz, Beiträge zur Kenntnis der umkehrbaren Umwandlungen polymorpher Körper. Preisschrift, Göttingen 1894.
572) Boks, Dissertation, Amsterdam 1902.
573) Wolf Müller, Ztschr. physik. Chem. 31, 354, 1899.
574) Lussana, Il Nuovo Cimento [4] 1, 105, 1895.
575) Tammann, Wied. Ann. 68, 640, 1899.
576) Wallerant, Compt. rend. 137, 805, 1903; 142, 217, 1906.
577) von Lang, Ann. min. [5] 12, 1857.
578) Marignac, Sitzb. d. Wien. Akad. 31, 101, 1858.
579) Retgers, Ztschr. physik. Chem. 4, 592, 1889.
580) H. Schiff, Ann. Chem. Pharm. 107, 59, 1858; 111, 80, 1859.
581) Pickering, Chem. News 38, 267, 1878.
582) Berthelot, Compt. rend. 82, 932, 1876.
583) Maumené, Compt. rend. 97, 45, 1215, 1883.
584) L. Poincaré, Ann. chim. phys. [6] 21, 291, 1890.
585) Veley, Journ. Chem. Soc. 43, 370, 1883.
586) Veley, Proc. Roy. Soc. 44, 239, 1888.
587) Reiset und Millon, Journ. prakt. Chem. 29, 365, 1843.
588) de Lome, Compt. rend. 87, 1005, 1878.
589) Lobry de Bruyn, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 10, 127, 1891.
590) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] 21, 449, 1880.
591) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 20, 255, 1880; Compt. rend. 90, 779, 1880; Bull. Soc. Chim. [2] 33, 509, 1880.
592) W. Müller und Kaufmann, Ztschr. phys. Chem. 42, 497, 1903.
593) F. L. Kortright, Journ. of Phys. Chem. 3, 328, 1899.
594) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. 27, 310, 1888.
595) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6, 1, 145, 1879.

596) Humburg, Ztschr. physik. Chem. **12**, 401, 1893.
597) Tschernai, Journ. russ. Ges. **1888**, 430, 486; **1889**, 73.
598) C. Forch, Ann. Phys. **55**, 100, 1895.
599) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 178, 1878.
600) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 101, 1875.
601) Baumann, Arch. Pharm. **36**, 36,
602) Graham, Phil. Mag. **24**, 401, 1844.
603) Winkelmann, Wied. Ann. **149**, 1, 1873.
604) Tollinger, Wien. Akad. Ber. **72**, 535, 1875.
605) Legrand, Ann. chim. phys. [2] **59**, 426, 1835.
606) Lescoeur, Compt. rend. **103**, 1260, 1886.
607) Jones und Caldwell, Amer. Chem. Journ. **25**, 387, 1901.
608) Jones und Getmann, Ztschr. physik. Chem. **46**, 244, 1903.
609) Rüdorff, Pogg. Ann. **114**, 71, 1861; **145**, 603, 1872.
610) Tollinger, Wien. Akad. Ber. **72**, 560, 1875.
611) Foster, Phys. Rev. **8**, 257, 1899.
612) Jones und Douglas, Amer. Chem. Journ. **26**, 428, 1901.
613) Bouty, Compt. rend. **98**, 140, 1884.
614) Marchand, Journ. prakt. Chem. **13**, 442, 1838.
615) Pelouze, Ann. chim. phys. [3] **2**, 47, 1841.
616) Hodgkinson und Coote, Chem. News **90**, 142, 1904.
617) Ramann, Berichte **14**, 1430, 1881.
618) Morin, Compt. rend. **100**, 1497, 1885.
619) Pohl, Wien. Sitz.-Ber. **6**, 599, 1851.
620) Phys. Ztschr. **6**, 419, 1905.
621) Gerlach, Ztschr. analyt. Chem. **28**, 521, 1889.
622) Krug und M'Elroy, Journ. analyt. Chem. **6**, 184.
623) Bouty, Compt. rend. **106**, 595, 1888.
624) Divers, Proc. Roy. Soc. Lond. **21**, 109, 1873; Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **163**, 359, 1873.
625) Raoult, Compt. rend. **76**, 1261, 1873.
626) Troost, Compt. rend. **94**, 789, 1882.
627) Kuriloff, Mém. Acad. Imp. Petersb. **1895** I, S. 154; Ztschr. physik. Chem. **25**, 107, 1898.
628) Divers, Ztschr. physik. Chem. **26**, 107, 1898.
629) Schröder, Journ. Russ. Phys.-chem. Ges. **30**, 333, 1898.
630) Bronn, Verflüssigtes Ammoniak als Lösungsmittel. Berlin, Springer 1905.
631) Arth, Compt. rend. **100**, 1588, 1885.
632) Divers, Compt. rend. **101**, 847, 1885.
633) Ditte, Ann. chim. phys. [5] **18**, 320, 1879; Compt. rend. **89**, 576 u. 641, 1879.
634) Engel, Compt. rend. **104**, 911, 1887.
635) Groschuff, Berichte **37**, 1486, 1904.
636) Wurtz, Ann. chim. phys. [3] **7**, 193, 1843.
637) Beckenkamp, Ztschr. Krystall. **37**, 618, 1903.
638) H. Rose, Pogg. Ann. **12**, 85, 1828.
639) Amat, Compt. rend. **105**, 809, 1887.
640) Thorpe und Tutton, Journ. Chem. Soc. **59**, 1019, 1891.
641) Dufet, Bull. soc. franç. Min. **14**, 206, 1892.
642) Salzer, Lieb. Ann. **194**, 28, 1878.
643) Salzer, Lieb. Ann. **211**, 1, 1882.
644) Sestini, Gazz. chim. ital. **9**, 298, 1879.
645) Schottländer, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 343, 1894.
646) Kraut, Ztschr. anorg. Chem. **7**, 392, 1894.
647) W. Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 475, 1904.
648) Mitscherlich, Ann. chim. phys. **19**, 385, 1821.
649) Brooke, Ann. Phil. **22**, 285,
650) Rammelsberg, Berichte **3**, 278, 1869.
651) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **112**, 88, 1859.
652) Buignet, Jahresber. **1861**, 15.

653) Knorre, Ztschr. anorg. Chem. **24**, 369, 1900.
654) Doumer, Compt. rend. **110**, 41, 1890.
655) Meslin, Compt. rend. **140**, 782, 1905.
656) Berthelot und Louguinine, Compt. rend. **81**, 1011, 1875.
657) Vogel, Ztschr. angew. Chem. **1891**, 568.
658) Berzelius, Lehrbuch d. Chem. IV, 213, 3. Aufl.
659) Uelsmann, Arch. Pharm. [2] **99**, 138, 1859.
660) Herzfeld und Feuerlein, Ztschr. analyt. Chem. **20**, 101, 1881.
661) Herapath, Journ. Chem. Soc. **2**, 70.
662) Thomson und Bloxam, Journ. Chem. Soc. **41**, 379, 1882.
663) Thomsen, Journ. prakt. Chem. [2] **17**, 165, 1878.
664) van Bemmelen, Berichte **12**, 1675, 1879.
665) Wallroth, Bull. Soc. Chim. [2] **39**, 316, 1883; Berichte **16**, 3059, 1883.
666) Filhol und Senderens, Compt. rend. **94**, 649, 1882.
667) de Schulten, Bull. soc. franç. Min. **27**, 97, 1904.
668) Kippenberger, Grundl. für den Nachweis von Giftstoffen **1897**, 222.
669) Barthe, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **23**, 422, 1900.
670) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 233 und 338, 1849.
671) Schwarzenberg, Ann. Chem. Pharm. **65**, 141, 1848.
972) Rammelsberg, Ann. Phys. [2] **20**, 943, 1883.
673) Retgers, Ztschr. physik. Chem. **15**, 529, 1894.
674) Luynes, Journ. prakt. Chem. **72**, 80, 1857.
675) Pasteur, Ann. Chem. Pharm. **68**, 308, 1848.
676) Stein, Ann. Chem. Pharm. **74**, 218, 1850.
677) Smith, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**, 475, 1904.
678) Salkowsky, Journ. prakt. Chem. **104**, 129, 1868.
679) Muthmann, Ztschr. Kryst. **22**, 1894.
680) Schröder, Journ. prakt. Chem. [2] **19**, 266, 1879.
681) Filhol und Senderens, Compt. rend. **94**, 649, 1882; **95**, 343, 1882.
682) Bloxam, Chem. News **54**, 163, 1886.
683) Haslam, Chem. News **53**, 87, 1886.
684) Field, Journ. Chem. Soc. **11**, 6, 1873.
685) de Schulten, Bull. soc. franç. Min. **26**, 9, 1903.
686) Frémy, Journ. prakt. Chem. **45**, 215, 1848.
687) Raschig, Berichte **18**, 2743, 1885.
688) Divers, Journ. Chem. Soc. **8**, 171, 359, 364, 1870; Centralbl. **1870**, 744.
689) Macleod und Haskins, Journ. of Biol. Chem. **1**, 319, 1906.
690) F. W. Raabe, Rec. Trav. Chim. **1**, 158, 1882.
691) Fenton, Journ. Chem. Soc. **41**, 262, 1882.
692) Berthelot und André, Compt. rend. **103**, 665, 1886.
693) Kraut, Arch. Pharm. [3] **24**, 21, 1886.
694) Siehe bei Neuburger, Ztschr. angew. Chem. **18**, 1810, 1843, 1906.
695) H. Rose, Pogg. Ann. **46**, 400, 1839.
696) Deville, Ann. chim. phys. [3] **40**, 87, 1854; Journ. prakt. Chem. **62**, 22, 1854.
697) Miller, Pogg. Ann. **23**, 558, 1831.
698) Schiff, Ann. Chem. Pharm. **107**, 64, 1858.
699) Dibbits, Journ. prakt. Chem. [2] **10**, 434, 1874.
700) Fuchs, Ztschr. angew. Chem. **1898**, 09.
701) E. von Lippmann, Deutsche Zuckerindustrie **13**, 522, 1888; Chem. Centralbl. **1888**, 708.
702) Seidler, Berichte **17**, 265, 1884, Ref.
703) Wächter, Berichte **19**, 224, 1886, Ref.
704) Raspe, Ztschr. angew. Chem. **1893**, 543.
705) Rammelsberg, Krystallogr. Chemie S. 152, 1855.
706) Wolfrum, Berichte **20**, 406, 1887 (Patent).
707) Hempel, Berichte **21**, 897, 1888.
708) de Koninck, Monit. scientif. [4] **8**, 420, 1894.
709) Vogler, Ztschr. analyt. Chem. **17**, 451, 1878.
710) Lunge und Smith, Berichte **16**, 777, 1883.

711) Basaroff, Journ. prakt. Chem. [2] 1, 283, 1870.
712) Teschenmacher, Phil. Mag. [3] 28, 548, 1846.
713) Ulex, Ann. Chem. Pharm. 61, 392, 1847.
714) Phipson, Journ. Chem. Soc. 1, 74, 1863.
715) Miquel, Compt. rend. 111, 501, 1890.
716) Ladureau, Compt. rend. 99, 877, 1884.
717) Warington, Journ. Chem. Soc. 45, 637, 1884.
718) Warington, Monit. scientif. [3] 15, 115, 1885.
719) Schloesing, Compt. rend. 109, 883, 1889.
720) Berthelot, Compt. rend. 73, 864, 1871.
721) Berthelot, Compt. rend. 73, 951, 1871.
722) Berthelot und André, Compt. rend. 103, 716, 1886.
723) Drechsel, Journ. prakt. Chem. [2[16, 180, 1877.
724) Fenton, Proc. Roy. Soc. 49, 386, 1886.
724a) Landolt, Beziehungen zw. physikal. Eigensch. und chem. Zus., S. 46 (Braunschweig 1898).
725) Struckmann, Lieb. Ann. 94, 345, 1855.
726) Rammelsberg, Pogg. Ann. 90, 21, 1853.
727) Atterberg, Ztschr. anorg. Chem. 48, 371, 1906.
728) Lambilly, Patentbl. 16, 3,
729) Graïlisch, Jahresber. 1858, 281.
730) Curtius und Jay, Journ. prakt. Chem. [2] 39, 34, 1889.
731) Souchay und Groll, Jahresber. 1859, 323.
732) Andreasch, Berichte 12, 973, 1879.
733) Schröder, Berichte 14, 21, 1881.
734) Stohmann und Schmidt, Journ. prakt. Chem. [2] 52, 59, 1895.
735) Groschuff, Berichte 36, 4351, 1903.
736) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] 6, 326, 1875.
738) Perkin, Journ. Chem. Soc. 59, 982, 1891.
739) Riban, Compt. rend. 93, 1023, 1881.
739a) Siehe bei Neuburger, Ztschr. angew. Chem. 18, 1761, 1906.
740) Ostwald, Journ. prakt. Chem. (2) 27, 1, 1884.
741) Berthelot, Bull. Soc. Chim. 22, 440, 1864.
742) Smit, Bull. Soc. Chim. 24, 539, 1865
743) Kraut, Jahresb. 1863, 321.
744) Kündig, Jahresb. 1863, 321.
745) Hager, Manuale Pharmaceuticum, adjumenta varia. Leipzig 1876.
746) Mixter, Am. Chem. Journ. 2, 153, 1881.
746a) Raabe, Rec. Trav. chim. 1, 158, 1882.
747) Provostaye, Ann. chim. phys. [3] 4, 453, 1842.
748) Rammelsberg, Handb. d. krystallogr. physik. Chemie II, 40. Leipzig 1882.
749) Anschütz und Hintze, Berichte 18, 1394, 1885.
750) Schröder, Journ. prakt. Chem. [2] 19, 266, 1879.
751) Berthelot, Compt. rend. 90, 779, 1886.
752) Stohmann und Haußmann, Journ. prakt. Chem. [2] 55, 263, 1897.
753) Engel, Compt. rend. 102, 365, 1886.
754) Roloff, Ztschr. physik. Chem. 13, 330, 1894.
755) Gillot, Bull. Acad. roy. Belg. 1900, 744.
756) Gardner und North, Journ. Soc. Chem. Ind. 23, 599, 1904.
757) Verwer, Chem.-Ztg. 25, 792, 1901.
758) Avery und Dales, Berichte 32, 64, 1899.
759) Nichols, Jahresb. 1870, 645.
760) Ostwald, Journ. prakt. Chem. [2] 32, 371, 1885
761) Wieland, Lieb. Ann. 329, 225, 1903.
762) Weinland und Stille, Lieb. Ann. 328, 149, 1903.
763) Mitscherlich, Ann. Chem. Pharm. 44, 288, 1842.
764) Raoult, Ztschr. physik. Chem. 1, 188, 1887.
765) van Leengen, Ztschr. physik. Chem. 23, 48, 1897.
766) van't Hoff und Deventer, Berichte 19, 2142, 1886

767) Berthelot, Ann. chim. phys. [5] **4**, 108, 1875.
768) Pasteur, Jahresber. **1853**, 395.
769) Rammelsberg, Jahresb. **1855**, 473.
770) Grailich, Jahresb. **1858**, 281; **1859**, 286.
771) Wyrouboff, Bull. Soc. Min. **9**, Nr. 4, 1886.
772) Landolt, Berichte **6**, 1076, 1872.
773) Sonnenthal, Ztschr. physik. Chem. **9**, 665, 1892.
774) Kümmell, Wied. Ann. **43**, 570, 1891.
775) Scacchi, Ztschr. Kryst. **11**, 405, 1886.
776) Hahn, Jahresb. **1859**, 286.
777) Wyrouboff, Ztschr. Kryst. **10**, 647, 1885.
778) Dulk, Ann. Chem. Pharm. **2**, 47, 1832.
779) Pasteur, Jahresb. **1849**, 309; s. auch Untersuchungen über die molekulare Dissymmetrie der natürlichen organischen Verbindungen 1860; Ostw. Klass. Nr. 28.
780) Angelucci, Gazz. chim. ital. **36**, II, 517, 1906.
781) F. Neumann, Pogg. Ann. **126**, 120, 1865.
782) Thomsen, Pogg. Ann. **142**, 337, 1871.
783) Winkelmann, Pogg. Ann. **149**, 1 1873.
784) S. M. Johnston, Trans. Roy. Soc. Edbg. **45**, I, 193, 1906.
785) W. Smirnoff, Ztschr. phys. Chem. **58**, 667, 1907.
786) Hill, Journ. Chem. Soc. **89** (1906), 1273,
787) Besson und Rosset, Compt. rend. **142** (1906), 633.
788) Tutton, Journ. Chem. Soc. **89** (1906), 1059.
789) Briner, Compt. rend. **142** (1906), 1416.
790) J. D'Ans, Ber. **39**, 3326, 1906.
791) J. D'Ans, Ber. **40**, 192, 1907.
792) Zahn, Ztschr. phys. Chem. **58** (1907), 641.
793) Magnusson, Journ. of Phys. Chem. **11**, 21, 1907.
794) Fleckenstein, Dissertation, Erlangen 1904; Physikal. Zeitschr. **6**, 419, 1905.

Pick.

Phosphor. P.

Atomgewicht des Phosphors, P = 31,0.

a) Wahl des Atomgewichts.

Als Berzelius[1]) zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Fundamentalgesetze von Dalton zu prüfen und genau zu bestätigen begann, erkannte er bald, daß sich der Sauerstoffgehalt der phosphorigen, aus dem niederen Chlorid durch Hydrolyse dargestellten Säure zu demjenigen der aus dem höheren Chlorid dargestellten Phosphorsäure wie 3 : 5 verhält und dadurch wurde er zur richtigen Auffassung des Atomgewichts des Phosphors geführt. Allerdings nahm er dafür in seiner Tabelle von 1814 noch die Zahl 167,512 (O = 100) oder, auf O = 16 umgerechnet, P = 26,8 an, aber in seiner Tabelle von 1818 findet sich bereits eine dem richtigen Atomgewicht nahezu entsprechende Zahl P = 31,38 vor.

In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurden drei Werte für das Äquivalent resp. Atomgewicht des Phosphors angenommen: ein durchstrichenes P = 64, P = 32 und P = 16, je nachdem die Formel des Pentoxyds PO_5 oder P_2O_5 geschrieben wurde, obwohl das Äquivalent (im Gmelinschen Sinne für O = 8, Formel PO_5) dem Atomgewicht (für O = 16, Formel P_2O_5) P = 31 gleich ist. Zu dieser Verwirrung hat leider selbst Berzelius[2]) beigetragen, indem er sagt, daß sich „1 Äquivalent Phosphor mit 5 Äquivalenten Sauerstoff verbindet" und für P das Atomgewicht 31,36, für das durchstrichene P das Atomgewicht 63,72 annimmt.*)

Die zwei Haupt-H-Äquivalente (d. h. mit H gleichwertige Mengen) des Phosphors betragen $^{31}/_3$ und $^{31}/_5$ und ihnen entsprechen die Verbindungsformen PX_3 und PX_5. Wir müssen der Versuchung widerstehen, die Frage zu diskutieren, ob etwa nicht die unterphosphorige Säure der Form PX und die Unterphosphorsäure der Form PX_4 usw. entspricht, d. h. ob der Phosphor nicht nur drei- und fünfwertig ist.

Das Atomgewicht des Phosphors P = 31 steht im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl P = 31 repräsentiert die kleinste Menge Phosphor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Dampfes seiner zahlreichen anorganischen und organischen flüchtigen Verbindungen befindet. — Der Phosphor ist zu negativ, um frei in größeren Konzentrationen als Kation aufzutreten, dagegen bildet er aber einfache und zusammengesetzte

*) Näheres darüber findet man in der Einleitung zu den im ersten Bande enthaltenen Atomgewichtsbestimmungen „Allgemeines über Atomgewichte" unter: „Die Atomgewichte von Berzelius".

Anionen, und das physikalisch-chemische Studium der Lösungen des Phosphors und seiner Verbindungen hat unser Atomgewicht des Phosphors nur bestätigt.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, wenn auch die Atomwärme des gelben Phosphors (a. c. = 5,5) und des roten Phosphors (a. c. = 5,2) gleich einer Anzahl anderer Metalloide mit kleinem Atomgewicht, etwas kleiner ist, als der Normalwert a. c. = 6,4. Nach Mendelejeff ist die Atomwärme des roten Phosphors kleiner als diejenige des gelben, weil die Molekel des ersteren aus einer größeren Anzahl von P-Atomen besteht als die des letzteren.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus, denn die Salze der Phosphorsäure sind isomorph mit denen der Arsensäure und der Vanadinsäure, ferner ist der Phosphor in organischen Basen mit dem Stickstoff isomorph und alle genannten vier Elemente gehören derselben natürlichen Gruppe an.

4. Mit dem periodischen Gesetz. Die Eigenschaften des Phosphors und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 31 eines in der V. Gruppe 4. Reihe (V—4) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[3]), 1811 und 1818. In den von ihm und Hisinger seit 1800 herausgegebenen „Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi" finden sich zahlreiche Analysen von Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid („feste salzsaure Phosphorsäure") sowie von phosphorsauren Salzen des Bariums, Calciums, Bleis, Silbers, die aber ein nur annäherndes Resultat: P = 26,8 lieferten, welche Zahl sich auch in den Atomgewichtstabellen von Berzelius aus den Jahren 1813 und 1814 findet.

Die einzige Methode, welche er brauchbar fand, bestand darin, daß er bestimmte, „wieviel Gold von einem gegebenen Gewichte Phosphor aus einer Lösung von Goldchlorid, die das Salz in unbedeutendem Überschuß enthält und wieviel Silber von Phosphor aus einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd, die das Salz im Überschuß enthält, reduziert wird". Aus dem Verhältnis $3P^{V} : 5 Au''' = 1,583\,g : 16,644\,g$ berechne ich P = 31,26. Aus dem Verhältnis $P^{V} : 5 Ag' = 0,8115\,g : 13,98\,g$ berechne ich P = 31,32. Berzelius gab der letzteren Zahl den Vorzug und nahm als Äquivalent des Phosphors eine P = 62,72, als Atomgewicht eine P = 31,36 entsprechende Zahl an.

2. Dulong[4]), 1816, fand, daß 100 Teile Phosphor 649,1 Teile Pentachlorid geben, woraus P = 27,3.

3. Pelouze[5]), 1845, titrierte das Chlor in einer wässrigen Lösung, die durch Hydrolyse des Phosphortrichlorids erhalten wurde und fand, daß 42,74 Teile desselben 100 Teilen Silber äquivalent sind, woraus P = 32,3.

4. Jacquelain[6]), 1852. Schon die beiden von Dulong und von Pelouze erhaltenen Werte stehen den Berzeliusschen Zahlen an Genauigkeit weit nach. „Jacquelains Abhandlung ist ein Muster, wie Atomgewichte nicht bestimmt werden sollen" (Ostwald) und die vernichtende Kritik, der dieselbe von Schrötter[7]) unterworfen wurde, ist vollständig berechtigt, denn die Zahlen für P schwanken zwischen 19,68—48,74.

5. Schrötter[8]), 1851—1853. Diese Arbeit wurde bereits vor mehr als 50 Jahren ausgeführt, aber aus derselben geht eine Zahl hervor, deren sich die Chemiker in Tausenden von täglich ausgeführten Analysen zur Berechnung derselben bedienen. Die Richtigkeit des von Schrötter erhaltenen Resultats

wurde von niemandem angezweifelt, aber auch wurde es durch keine vollkommenere, mit modernen Mitteln ausgeführte Untersuchung bestätigt. Da sich in den allgemein zugänglichen, oft zitierten deutschen Zeitschriften [9]) nur ganz dürftige Auszüge aus dieser Arbeit, die nur die vorläufige Mitteilung Schrötters wiedergeben, finden, so sei es uns erlaubt, dieselbe einer kritischen Besprechung zu unterwerfen.

Schrötter ermittelte das Atomgewicht, indem er eine gewogene Menge des von ihm entdeckten amorphen Phosphors im Sauerstoffstrome verbrannte und das gebildete Phosphorpentoxyd wog. Diese Methode leidet an einem noch nirgends hervorgehobenen prinzipiellen Fehler. H. Brereton Baker [10]) fand in seinen hochinteressanten Untersuchungen, daß trockner Phosphor im trocknen Sauerstoffstrome nicht verbrennt, sondern in dem Gase unverändert destilliert werden kann. Damit der Phosphor verbrennt, muß etwas Feuchtigkeit als Sauerstoffüberträger (und Ionisator) zugegen sein. Das von Schrötter erhaltene Phosphorpentoxyd muß demnach durch etwas Feuchtigkeit verunreinigt gewesen sein.

Der amorphe Phosphor mag dagegen trocken gewesen sein, denn er wurde vor dem Versuche im Strome eines trocknen, indifferenten Gases auf 180° erhitzt. Der Sauerstoff und die Luft wurden zuerst durch KOH von Kohlensäure befreit, dann durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium geleitet, ferner durch eine lange Röhre mit Schwefelsäure-Bimsstein, dann durch eine horizontale, mit Phosphorpentoxyd beschickte Röhre, auf die aber leider wieder eine Chlorcalciumröhre folgte, wodurch das bereits gut getrocknete Gas wieder feucht wurde. Dann folgte eine Röhre mit vier Abteilungen. An dem einen Ende wurde der Phosphor verbrannt und die mit dem gebildeten Phosphorpentoxyd mitgerissenen Phosphorpartikeln wurden durch neues Erhitzen verbrannt, so daß das Pentoxyd in die angefügten zwei Kugeln hineinsublimierte. Die vierte Abteilung enthielt eine Schicht von Baumwolle, welche die mitgerissenen Pentoxydpartikeln auffangen sollte. Die durch die vollkommen getrocknete Luft aus der Baumwolle herausgetriebene Feuchtigkeit wurde in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen. Es wurde gewogen 1. der Apparat ohne Phosphor, 2. mit Phosphor, 3. mit Phosphorpentoxyd, 4. das Chlorcalciumrohr vor dem Versuch und 5. das Chlorcalciumrohr nach dem Versuch. Schrötter wendet keine Vakuumkorrektion an, sondern er nimmt an, daß von den voluminösen Apparaten in den fünf Wägungen vor und nach dem Versuch immer dieselbe Menge Luft von der gleichen Dichte verdrängt wurde!

Schrötter führte zehn Versuche aus, bei denen die Mengen amorpher Phosphor 1,0365 bis 1,4526 g und die Mengen erhaltenes Pentoxyd 2,3713—3,3246 g betrugen. Ein Teil Phosphor lieferte als Minimum 2,28783 Teile, als Maximum 2,29300 Teile, im Mittel 2,289186 Teile Phosphorpentoxyd, was den Atomgewichten: Maximum P = 31,0600, Minimum P = 30,9358 und Mittel P = 31,0274 entspricht. Die Differenz zwischen dem Minimum und Maximum beträgt demnach 0,1242, die mittlere Abweichung vom Mittel beträgt ±0,026 und ist auf die damalige Zeit als sehr gering anzusehen. Schrötter zeigt auch durch eine eingehende mathematische Berechnung, daß die Beobachtungsfehler nie ein Milligramm erreichen konnten. Schrötter selbst betrachtet das Resultat eher für zu hoch, da eine kleine Menge unverbrannter Phosphor sich in das Glas als braune Flecken einbrannte (Reduktion des Si?).

Ein kritisches Studium der Arbeit von Schrötter läßt folgende Fehler-

quellen entdecken. Erstens war der Sauerstoff, da darin der Phosphor überhaupt brannte, ungenügend getrocknet (s. oben), denn er kam nur »chlorcalciumtrocken« in die Verbrennungsröhre, und es müßte demnach zuviel P_2O_5 erhalten worden sein, da auch die eintretenden Spuren Wasser vom Pentoxyd zurückgehalten wurden. Diese Fehlerquelle bedingt ein zu niedriges Atomgewicht. Es ist kaum anzunehmen, daß der Fehler dadurch vollständig kompensiert wurde, daß das durch Kontakt mit der Baumwolle feuchtgewordene Gas beim Verlassen des Apparats eine kleinere Chlorcalciumröhre passierte und in dem gleichen Feuchtigkeitszustande den Apparat verlies, in welchem es in denselben eintrat. Die Arbeit würde viel an Genauigkeit gewonnen haben, wenn durchwegs nur Phosphorpentoxydröhren zum Trocknen der Gase angewandt worden wären, vorausgesetzt allerdings, daß dadurch die Verbrennung des Phosphors nicht unmöglich geworden wäre.

Eine zweite Fehlerquelle wurde dadurch bedingt, daß so große Apparate wie das Verbrennungsrohr (Gewicht 55—91 g) und das Chlorcalciumrohr (66—77 g) gegen Metallgewichte und nicht, wie man es heutzutage tun würde, gegen Glasapparate von gleichem Volumen und Gewicht, also nach der Kompensationsmethode, gewogen wurden, denn eine geringe Änderung des Druckes, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit kann eine bedeutende Differenz des Gewichts der verdrängten Luft und hiermit der gewogenen Apparate bedingen. Dieser Fehler kann in beiden Richtungen + und — auf das Atomgewicht einwirken.

6. Dumas[11]), 1859. Gewogene Mengen Phosphortrichlorid, bereitet durch Einwirkung von trockenem Chlor auf roten Phosphor, — es wurden zwischen 76—78° siedende Anteile angewandt — wurden durch Wasser zersetzt und das Chlor nach der von Dumas wiederholt zu Atomgewichtsbestimmungen angewandten und in diesem Handbuch öfters erwähnten Methode durch Titration mit Silberlösungen von bekanntem Silbergehalt bestimmt. (Siehe die Atomgewichtsbestimmungen von Mg, Ca, Sr, Ba, Cd und Al.

In fünf Versuchen wurde 1,466—3,200 g PCl_3 eingewogen und 3,454 bis 7,582 g Ag verbraucht. Es entsprechen demnach 100 Teilen Silber 42,4435 bis 42,4690 Teile, im Mittel 42,4553 Teile Phosphortrichlorid. Daraus ergibt sich, mit Ag = 107,92 berechnet, das Atomgewicht P = 31,043, mit Ag = 107,90 berechnet, P = 31,036, also in beiden Fällen P = 31,04. Dumas nahm natürlich die Zahl 31,00 als das wahre Atomgewicht des Phosphors an. Kritik. Es wurde schon bei den obengenannten Elementen darauf hingewiesen, daß Dumas stets das »Silberende« der Reaktion bestimmte, demnach zuviel Silber verbrauchte und zuviel Chlor fand, und dieser Fehler führt zu einem zu niedrigen Atomgewicht. Andererseits würde ein Gehalt an Oxychlorid ein zu hohes Atomgewicht bedingen. Die obige Zahl leidet demnach an einer nicht unbedeutenden Unsicherheit.

7. Die letzte Untersuchung, welche über das Atomgewicht des Phosphors ausgeführt wurde, ist diejenige von van der Plaats[11]), 1885. Der Verfasser arbeitete nach drei Methoden und seine Resultate sind auf den luftleeren Raum reduziert.

a) Gewöhnlicher Phosphor wurde durch Umdestillieren im Stickstoffstrome gereinigt und gewogene Mengen desselben ließ man auf eine wäßrige Lösung von Silbersulfat einwirken, wie bei Berzelius in 1. Das reduzierte

Silber — ein Atom Phosphor reduziert fünf Atome Silber — wurde vor dem Wägen zur Rotglut erhitzt, um es sauerstofffrei zu erhalten.

0,5832 und 0,9096 g Phosphor reduzierten 10,1622 und 15,8865 g metallisches Silber, so daß 100 Teilen Silber 5,7389 und 5,7256 im Mittel 5,7322 Teile Phosphor entsprechen. Daraus berechnet man das folgende Atomgewicht des Phosphors. Mit Ag = 107,92 zu P = 30,931, mit Ag = 107,90 zu P = 30,925, also in beiden Fällen zu P = 30,93.

b) van der Plaats analysierte in einer nicht näher beschriebenen Weise das Silberphosphat, dessen vollkommene Reinheit er jedoch nicht verbürgen konnte. Aus 6,6300 und 12,7170 g Ag_3PO_4 erhielt er 5,1250 und 9,8335 g Ag oder 77,300 und 77,326, im Mittel 77,313 Prozent Ag. Aus dem Verhältnis $Ag_3PO_4 : 3Ag$ berechnet sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht P = 31,005, mit Ag = 107,90 das Atomgewicht P = 30,986.

c) Gewogene Mengen weißer Phosphor wurden wie bei Schrötter in 5 im Sauerstoff, jedoch unter vermindertem Druck, verbrannt und das resultierende Phosphorpentoxyd gewogen. Aus 7,7624 und 10,8230 g Phosphor wurde 17,7915 und 24,7925 g Phosphorpentoxyd erhalten. Das Verhältnis 2P:5O ist = 1:2,29201 und 2,29072, im Mittel 2,291365, woraus sich das Atomgewicht P = 30,975 ergibt.

Kritik. Es ist zu bedauern, daß keine eingehendere Beschreibung der Versuche vorliegt und daß nach jeder der drei Methoden nur je zwei, nicht besonders gut untereinander übereinstimmende Versuche ausgeführt wurden. In bezug auf die Versuchsreihe c) gilt dasselbe, was schon bei der kritischen Analyse der Arbeit von Schrötter in 5 gesagt wurde. Übersieht man die Resultate der Untersuchung von van der Plaats: a) P = 30,93, b) P = 31,01 resp. 30,99 und c) P = 30,98, so sieht man, daß dieselben in der Weise um 31,0 schwanken, daß man nicht sagen kann, ob das Atomgewicht des Phosphors kleiner oder größer ist als 31,0.

Übersicht:

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. P =
Berzelius . . .	1811	Analyse der Phosphate	26,8
	1818	$3P:5Au$	31,56
		$P:5Ag$	31,32
Dulong . . .	1816	$P:PCl_5$	27,3
Pelouze . . .	1845	$PCl_3:3Ag$	32,3
Jacquelain . .	1852	unbrauchbare Resultate	19,7—48,7
Schrötter . . .	1851—1853	$2P:P_2O_5$	31,03*
Dumas	1859	$PCl_3:3Ag$ (Ag = 107,92)	31,04*
		(Ag = 107,90)	31,04*
van der Plaats .	1885	$P:5Ag$ (Ag = 107,92)	30,93*
		(Ag = 107,90)	30,93*
		$Ag_3PO_4:3Ag$ (Ag = 107,92)	31,01*
		(Ag = 107,90)	30,99*
		$2P:P_2O_5$	30,98*

Schlußfolgerung. Von den oben angeführten Zahlen kommen bei der endgültigen Erwägung über den wahrscheinlich richtigen Wert des Atomgewichts des Phosphors nur die acht mit einem Sternchen bezeichneten Zahlen in Betracht. Dieselben schwanken zwischen 30,93 und 31,04, was fast genau dem von Schrötter erhaltenen Minimum und Maximum entspricht

und kommen sämtlich der Zahl P = 31,0 sehr nahe. Aus den unter 5. gemachten kritischen Bemerkungen geht hervor, daß der zweiten Dezimalstelle der seit 1853 als Grundlage für alle Phosphorbestimmungen angenommenen Zahl von Schrötter P = 31,03 keine Bedeutung zukommt, ja es kann die Unsicherheit dieses Atomgewichts möglicherweise bis ±0,1 betragen.

Wir nehmen als Atomgewicht des Phosphors, in Übereinstimmung mit der internationalen Atomgewichtskommission die Zahl

P = 31,0 (II)

an, mit einer möglichen Unsicherheit von ±0,1.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß eine mit den modernsten Mitteln ausgeführte Revision des Atomgewichts des Phosphors dringend notwendig erscheint.

---

1) Berzelius, siehe Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen. Monographien usw. von G. W. A. Kahlbaum, Leipzig 1899.

2) Berzelius, siehe sein Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Band, 1188, 1845.

3) Berzelius, Gilberts Ann. **38**, 20, 1811 und Schweiggers Journ. **23**, 119, 1818. Siehe auch 2).

4) Dulong, Ann. chim. phys. **2**, 141, 1816.

5) Pelouze, Compt. rend. **20**, 1047, 1845.

6) Jacquelain, Compt. rend. **33**, 693, 1852.

7) Schrötter, Ann. chim. phys. (3) **38**, 142.

8) Schrötter, Ann. chim. phys. (3) **38**, 131—142, 1853. Die Arbeit wurde am 3. Januar 1851 der math.-naturw. Klasse der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegt und soll in den „Denkschriften", Band IV, erschienen sein. Mir ist hier aber nur die oben zitierte volle französische Übersetzung zugänglich.

9) Journ. prakt. Chem. **53**, 435, 1851; Liebigs Annalen **80**, 202. Aus Wiener Akad. Ber. VI, 58 (Januar 1851).

10) H. Brereton Baker, Journ. Chem. Soc. 1885, 349.

11) van der Plaats, Compt. rend. **100**, 52.

Brauner.

Phosphor.

Vorkommen der Phosphorverbindungen. Phosphorverbindungen sind auf der Erde ungemein verbreitet. Vor allem das Calciumphosphat. Als Bestandteil des Minerals Apatit ist es in allen Eruptivgesteinen vertreten. Seine Menge ist zwar meist gering, die Apatitkriställchen häufig nur mikroskopisch nachweisbar. Aber er fehlt nie, in den ältesten und jüngsten Schichten tritt er mit gleicher Regelmäßigkeit auf, trotz der großen chemischen und mineralogischen Verschiedenheit der Gesteine, in welche er eingesprengt ist (Zirkel, Petrographie).

Die Kohlensäure der Gewässer verdrängt aus diesen Gesteinen die schwache Phosphorsäure; so gelangt sie in Lösung und wird unter geeigneten Bedingungen in Gestalt schwerlöslicher Salze wieder niedergeschlagen. Die Bildung der großen Phosphoritlager wird auf diese Weise erklärt.

Von anderen so entstandenen Mineralien seien an dieser Stelle erwähnt das Aluminiumphosphat Wavellit $\{2Al_2(PO_4)_3 \cdot Al_2(OH)_6 \cdot 9H_2O\}$ und die Eisenverbindung Vivianit $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Die durch das Wasser und durch den Zerfall der Gesteine überall verbreiteten Phosphate sind von der allerhöchsten Bedeutung für die Organismen, welche die Erde bevölkern. Ohne sie kann keine Pflanze gedeihen. Phosphorhaltige organische Substanzen sind wesentliche Bestandteile des Zellprotoplasmas und vor allem der Zellkerne bei Pflanzen und Tieren. Das Material zum Aufbau dieser Stoffe entnimmt die Pflanze dem Boden, auf dem sie wächst.

Das Tier muß seinen Phosphatbedarf durch die Nahrung decken. Im Tierkörper sind namentlich die Hirn- und Nervensubstanz reich an phosphorhaltigen Verbindungen, an sogenannten Lecithinen. Calciumphosphat ist der Stoff, welcher den Knochengerüsten der Wirbeltiere ihre Festigkeit verleiht. Die Asche der Knochen besteht zum allergrößten Teil aus dieser Verbindung.

Im Harn und in den Exkrementen, welche die Abbauprodukte der Zellen enthalten, findet sich ebenfalls Phosphorsäure in beträchtlicher Menge. Die sogenannten Koprolithen, die Exkremente von Tieren vergangener Erdperioden, bestehen aus fast reinem Calciumphosphat und der Guano ist ebenfalls reich an Phosphaten und verdankt ihnen neben dem N-Gehalt seinen Wert als Düngemittel.

Im elementaren Zustand findet sich Phosphor nirgends infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit und Oxydierbarbeit. Auch die träger reagierende Form des roten Phosphors wird nirgends angetroffen.

Elementarer Phosphor.

Historisches. Als Entdecker des elementaren Phosphors gilt der Alchimist Brand zu Hamburg. Er begegnete ihm bei den Versuchen, ein Goldelixir aus den Verdampfungsrückständen des Harns darzustellen. Diese Rückstände enthalten Phosphate und daneben organische Substanzen. Die beim Erhitzen entstehende Kohle reduziert die Phosphate und das Element wird frei.

Kunkel in Wittenberg hat dann die Darstellung des merkwürdigen Körpers selbständig aufgefunden, von Brand hatte er nur ganz allgemeine Andeutungen über das Verfahren erhalten können. Von Kunkel rührt auch die erste Publikation von 1678 über den Phosphor her „Öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabile und dessen leuchtenden Wunderpilulen".

Die Entdeckung des merkwürdigen Stoffes, welcher im Dunkeln leuchtet, ohne daß eine Wärmeentwicklung aufzutreten schien, erregte allgemeines Aufsehen, als Kuriosität wurde er an den Höfen der Fürsten vorgeführt, u. a. am Hofe Karls II. von England, wo ihn Boyle zuerst sah. Von Krafft, einem Mitarbeiter Kunkels, konnte er über die Darstellung nur so viel erfahren, daß er aus menschlichem Harn bereitet würde, es ist Boyle aber später gelungen, den Phosphor durch Destillation von eingedampftem Harn und Sand zu erhalten.

Wie alle ohne Wärmeentwicklung leuchtenden Körper wurde der aus dem Harn gewonnene leuchtende Stoff als ein Phosphor bezeichnet (φωσφόρος Lichtträger). Zum Unterschied von den damals bekannten anderen Phosphoren, den Bologneser Leuchtsteinen, erhielt er den Namen Phosphorus mirabilis und jetzt ist er der Phosphor *κατ' ἐξοχήν*.

Die Darstellung des Phosphors aus Harn war sehr mühselig und dementsprechend der Preis außerordentlich hoch. Noch im Jahre 1730 wurde eine Unze mit $10^1/_2$ bis 16 Dukaten bezahlt.

Eine rationelle Darstellungsweise wurde ungefähr 100 Jahre nach der Entdeckung des Phosphors von C. W. Scheele aufgefunden. Im Frühjahre 1770 entdeckte er nämlich, daß die sogenannte animalische Erde, d. h. die Knochenasche, Kalk, gebunden an einen unbekannten Stoff, enthält. Sein Freund J. G. Gahn klärte bald die Natur dieser unbekannten Substanz auf, er zeigte, daß sie Phosphorsäure ist. Scheeles Zweifel daran beseitigte er, indem er ihm die Darstellung von Phosphor aus diesem Material im kleinen vorführte.

Darstellung. Im großen Maßstabe hat dann Scheele im Sommer des genannten Jahres zu Upsala die Phosphorbereitung durchgeführt. Die verwendete Methode ist im Prinzip dieselbe, welche noch heute zur fabrikmäßigen Darstellung des Phosphors im Gebrauche ist.

Scheele löste die Knochenasche in Salpetersäure auf, fällte den Kalk mit Schwefelsäure aus, dampfte die Säure bis zur Sirupkonsistenz ein und unterwarf sie, nach der Mischung mit Kienruß, der Destillation aus einer eisernen Retorte. Der sich bildende Phosphor geht über und wird unter Wasser kondensiert.

Diese Methode hat einen Nachteil; die Phosphorsäure ist flüchtig und die Ausbeute infolgedessen schlecht. Man verwendet daher das Verfahren jetzt nur in einer etwas modifizierten Form. Die Knochenasche oder die Mineralphosphate, — die in den Fabriken neuerdings an Stelle der Knochenasche getreten sind —, werden mit einer Schwefelsäuremenge behandelt, die

gerade zur Überführung des tertiären in das lösliche primäre Phosphat ausreicht. Die Lösung des Monocalciumphosphats wird vom ausgeschiedenen Calciumsulfat abgezogen, eingedampft und schließlich geglüht. Durch das Glühen geht das primäre Salz in Metaphosphat über und dieses läßt sich bei Gelbglut leicht durch Kohle reduzieren.

Aber die Reduktion ist keine vollständige, denn es bildet sich während der Reaktion stets Tricalciumphosphat zurück, welches nicht reduziert werden kann. Wöhler hat den Vorschlag gemacht, diesen Teil ebenfalls nutzbar zu machen und die Destillation unter Zusatz von Kieselsäure, von Sand, auszuführen. Dieses Verfahren erfordert indes ziemlich hohe Temperaturen und außerdem hat das heiße Calciumsilicat die unangenehme Eigenschaft, die Retortenwände sehr stark anzugreifen. Die Fabrikanten haben es daher früher vorgezogen, auf die völlige Ausnutzung des Materials zu verzichten. Durch die Einführung der elektrischen Erhitzung in den Phosphorfabriken ist aber neuerdings das rationelle Wöhlersche Verfahren wieder aufgenommen worden.

Die Mischung von Tricalciumphosphat, Sand und Kohle wird im Lichtbogenofen von innen erhitzt, die hohe Reaktionstemperatur wirkt also nur auf die Reaktionsmasse ein, während die Ofenwände durch eine Schicht von erstarrtem Calciumsilicat vor der Zerstörung geschützt werden. Man verwendet zur Phosphordarstellung im großen gasdichte Zylinder aus mit Schamotte ausgefüttertem Eisenblech. Die Stromzuführung erfolgt durch starke Kohleelektroden in den unteren Teil des Apparats. Die flüssige Schlacke kann kontinuierlich abfließen und ebenso ist es möglich, die Mischung der Ausgangsmaterialien stetig zuzuführen (Hempel).

Während es bei dem älteren Verfahren genügt, die Dämpfe unter Wasser aufzufangen, sind bei der Verwendung des elektrothermischen komplizierte Kühlanlagen erforderlich. So wird z. B. in dem Werke der Compagnie électrique du Phosphore Billandot & Co. der Phosphor auf trockenem Wege in Kühlern mit sauerstofffreien Gasen (Kohlenoxyd) kondensiert.

Über die Bedingungen, unter denen sich der Phosphor bei dem älteren, dem Pelletierverfahren, einerseits, bei dem Wöhlerschen Verfahren andererseits, bildet, sind von W. Hempel, R. Müller und M. Neumann Versuche im Laboratorium angestellt worden.

Für den älteren Prozeß mit Calciummetaphosphat und Kohle hat sich darnach herausgestellt, daß es nicht möglich ist, das Monocalciumphosphat aus Tricalciumphosphat und Schwefelsäure vollkommen sulfatfrei zu erhalten. Es bleiben stets 4,2 Prozent Schwefelsäure in der Masse und deren Gegenwart beeinflußt den Gang des Reduktionsprozesses. Die Gegenwart von Schwefelsäure und von Feuchtigkeit soll bewirken, daß die Phosphorteilchen in der Vorlage sich ziemlich schwer vereinigen, man vermutet, daß das Zusammenfließen durch festen Phosphorwasserstoff verhindert wird.

Den Einfluß der Temperatur auf den Reduktionsvorgang für beide Prozesse stellt folgende Tabelle dar:

Temperatur	Pelletierprozeß	Wöhlerprozeß
300—600°	Auftreten von SO_2; Reduktion der Schwefelsäure.	

Temperatur	Pelletierprozeß	Wöhlerprozeß
700°	Einwirkung von Wasser und Schwefelsäure auf Kohle, brennbare Gase.	Erste Gasentwicklung.
740°	Erste Spur Phosphor; Kohlenoxyd.	—
960°	Eigentliche Destillation.	—
1000°	—	Auftreten brennb. Gase.
1150°	—	Grünfärbung der Flamme (erste Phosphorspuren).
1170°	Ende des Destillationsprozesses.	—
1200°	—	Sichtbare Mengen von Phosphor in der Vorlage.
1300°	—	Eigentliche Destillation.
1450°	—	Ende des Prozesses.
Ausbeute	92,5 Proz.	92 Proz.

Bei dem Wöhlerprozeß bleiben ungefähr acht Prozent Phosphor in den Schlacken, und es ist nicht möglich, auch bei gesteigerter Temperatur nicht, diese Phosphorsäuremengen durch Zusammenschmelzen mit weiterer Kieselsäure in Freiheit zu setzen und sie durch Kohle zu reduzieren. Sie gehen in Silicophosphorsäure über.

Nach einer Versuchsanordnung von Hempel läßt sich die elektrothermische Gewinnung des Phosphors bequem im kleinen demonstrieren. Ein gewöhnlicher Glühlichtzylinder wird oben und unten durch zwei Messingkappen geschlossen. In jede der Kappen wird erstens ein metallenes Gaszu- und -abführungsröhrchen und zweitens eine Hülse zur Durchführung der Elektrodenkohlen eingelötet. Die Gaszuführungsröhren werden gleichzeitig als Zuleitung für den elektrischen Strom benutzt. (Vgl. Fig. 1.) Die untere weite Dochtkohle wird an der Spitze mit einer Höhlung versehen, welche zur Aufnahme des Reduktionsgemisches (bestehend aus 5 Teilen Knochenasche, 1,5 Teilen geglühter Holzkohle und 3 Teilen feinem Sand) dient. Der Apparat wird zuerst vollständig mit Wasserstoff gefüllt und der Gasstrom während der ganzen Versuchsdauer durchgeschickt. Nach Einschaltung des Lichtbogens färbt sich die zuerst farblose Flamme des Wasserstoffs infolge der Anwesenheit des Phosphordampfes grün. Nach kurzer Zeit beschlägt sich die Wand des Zylinders mit abgeschiedenem roten Phosphor. Wenn man den Wasserstoff auslöscht, so macht sich die Destillation des Phosphors auch durch den Geruch auf ziemliche Entfernung bemerkbar.

Fig. 1.

Das elektrothermische Verfahren gewinnt immer mehr Raum und durch seine Einführung hat sich die Produktion von weißem Phosphor wesentlich vergrößert. Während früher der ganze Bedarf durch drei ausländische Fabriken, J. Albright und Wilson in Oldbury

bei Birmingham, Coignet fils in Lyon und Morro Phillips in Philadelphia, gedeckt wurde, ist neuerdings auch in Deutschland (Elektron-Griesheim a. M.) eine Phosphorfabrik gegründet worden, ferner sind Werke in Canada an den Niagarafällen entstanden. Im Jahre 1880 belief sich die Gesamtproduktion auf 3300 t, ist aber durch die Neugründungen wesentlich gestiegen. Der Preis der Tonne betrug 1898 3800 bis 4000 Mark. Infolge der wachsenden Konkurrenz sind aber jetzt die Preise erheblich zurückgegangen.

Die Hauptmenge wird verbraucht zur Darstellung von Zündhölzern, ein kleinerer Teil für Phosphorbronzen und für chemische Präparate.

Der Rohphosphor ist stets sehr stark verunreinigt. Von mechanischen Beimengungen wird er befreit, indem man ihn durch Leder oder poröse Steine preßt und dann der Destillation aus eisernen Retorten unterwirft. Ist er gelb oder rot gefärbt, so schmilzt man ihn unter Wasser, welches mit Kaliumbichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt ist. Durch diese Behandlung wird er nahezu farblos und klar. In den Handel gelangt er meist in Stangen- und Keilform.

Auch der klare Phosphor ist noch nicht rein, er enthält häufig beträchtliche Mengen von Arsen. Von Wittstock ist früher die Menge dieser Verunreinigung zu 0,76 Prozent bestimmt worden. Seitdem aber die technische Schwefelsäure, von welcher der Arsengehalt des Phosphors herrührt, aus den Röstgasen stark arsenhaltiger Kiese gewonnen wird, ist die Verunreinigung des Phosphors durch Arsen beträchtlich gewachsen. So fand Cl. Winkler in einem Präparat nicht weniger als 1,92 Prozent Arsen.

Aus dem käuflichen Präparat ist ein reines Produkt zu erzielen; wenn man Phosphor mit Wasserdampf in einer Kohlensäureatmosphäre zweimal destilliert, so ist das Präparat nach den Angaben von Noelting und Feuerstein vollkommen arsenfrei.

Den elementaren Phosphor kennt man in mehreren Modifikationen, welche in ihrem gesamten physikalischen und chemischen Verhalten die allergrößten Verschiedenheiten zeigen, den gewöhnlichen, längst bekannten, weißen und den 1845 von Schrötter näher studierten roten Phosphor.

Der sogenannte weiße Phosphor ist im reinen Zustand schwach gelblich, fast farblos, und wenn er langsam erstarrt ist, vollkommen durchsichtig. Bei Zimmertemperatur läßt er sich wie Wachs schneiden, mit abnehmender Temperatur wird er fest und spröd. Er besitzt kristallinische Struktur, die Bruchfläche einer Phosphorstange hat Ähnlichkeit mit der einer Zinkstange. Schön ausgebildete Kristalle erhält man zuweilen aus dem Schmelzfluß oder auch beim Abkühlen warm gesättigter Lösungen. Als Kristallisationsmittel eignen sich Schwefelkohlenstoff, Benzol, Xylol, Alkohol, Äther, Petroleum und besonders Jodmethylen, auch aus den flüssigen Phosphor-Schwefelmischungen scheiden sich öfter schöne Kristalle aus.

Der Phosphor kristallisiert regulär meist in Rhombendodekaedern, welche ab und zu mit Würfelflächen kombiniert sind. Die Rhombendodekaeder sind häufig nach einer Achse stark verlängert, so daß Gebilde entstehen, die mit tetragonalen Säulen Ähnlichkeit zeigen, aber isotrop sind. Die Angabe, daß Phosphor auch in Oktaedern kristallisiert, scheint auf einem Irrtum zu beruhen. Durch langsame Sublimation in evakuierten Röhren unter Lichtabschluß erhält man oft prächtige, kleine Kriställchen mit außerordentlich viel Flächen, es sind 194 bis 218 gezählt worden, fast alle Formen des regulären Systems, mit Ausnahme des Achtundvierzigflächners, sind an ihnen vertreten.

Das Lichtbrechungsvermögen der Kristalle ist sehr stark. Das spezifische Brechungsvermögen des festen Phosphors für rotes Licht (Wasserstofflinie α) hat nach Haagen den Wert 0,4816. Bestimmungen der Brechungsexponenten für verschiedene Temperaturen und Lichtarten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur	Spektrallinie	Brechungsexponenten	Literatur
25,0°	A	2,1059	Gladstone u. Dale, Damien.
	D	2,1442	
	H	2,3100	
29,2°	Hα	2,09300	
	β	2,15831	
	γ	2,19885	
34,7°	Hα	2,09154	
	β	2,15766	
	γ	2,19462	
37,5°	Hα	2,08873	
	β	2,15388	
	γ	2,19462	

Phosphor ist ein Isolator. Seine Dielektrizitätskonstante ist bei 20° 4,1 (Schlundt).

Er ist schwerer wie Wasser. Die genauesten Versuche über die Dichte und über ihre Abhängigkeit von der Temperatur haben Pisati und de Franchis angestellt.

Temperatur	Dichte
0°	1,83676
20°	1,82321
40°	1,80681

Daraus berechnen sich folgende Ausdehnungskoeffizienten.

Temperaturintervall	Ausdehnungskoeffizienten
8,3—15,8°	0,000351
15,8—41,1°	0,000371
15,8—43,1°	0,000369

Eine andere Untersuchungsreihe hat allerdings etwas höhere Werte ergeben.

Die spezifische Wärme hat folgende Werte: zwischen

—78° und +10°	0,16994 (Regnault)
+ 7° „ +30°	0,1851
—21° „ + 7°	0,1788[15]) (Person)

Die Atomwärme beträgt darnach zwischen

—78° und +10°	5,27
zwischen + 7° „ +30°	5,74;

es gehört also der Phosphor zu den Elementen, die Abweichungen von dem Dulong- und Petitschen Gesetz zeigen, es nimmt aber auch hier, wie beim Kohlenstoff und Silicium, die Atomwärme mit steigender Temperatur zu.

Der weiße Phosphor schmilzt unter Luftabschluß bei 44,5°. Die Schmelzwärme beträgt nur 5,034 Cal für 1 kg, somit 0,16 Cal für 1 g-Atom. Sie ist übrigens, wie die folgende Tabelle zeigt, ziemlich stark von der Temperatur abhängig:

Temperatur	Schmelzwärme pro kg
27,35°	4,744 Cal (Petterson)
29,73°	4,744 „
40,05°	4,970 „
44,2°	5,034 „ (Person)

Den Schmelzfluß kann man sehr stark unterkühlen, namentlich wenn das Schmelzen unter Wasser erfolgt, besonders, wenn das Präparat unter alkoholischer Kalilauge aufbewahrt oder durch Verdampfen von Lösungen im Schwefelkohlenstoff gewonnen wurde. Bei ihnen hat man Unterkühlungen bis zu —15° beobachtet. Beim Animpfen mit einer Spur festen Phosphors kann man die unterkühlten Schmelzen zum Erstarren bringen.

Bei den letztgenannten Fällen dürfte indessen die Unterkühlung wohl nur eine scheinbare sein. Es ist als ziemlich sicher anzunehmen, daß diese flüssigen Phosphorpräparate Alkohol bezw. Schwefelkohlenstoff gelöst enthalten. Bei der kleinen Schmelzwärme ist die Depressionskonstante sehr erheblich und es genügen schon kleine Mengen fremder Substanzen, um den Schmelzpunkt stark herunter zu drücken. Ein Mol fremder Substanz, in 100 g Phosphor gelöst, würde nach der Theorie eine Depression des Schmelzpunktes um 384° hervorrufen. Der Schmelzpunkt von Phosphor, welcher nur ein Prozent Schwefelkohlenstoff gelöst hat, liegt um 5,1° tiefer als der der reinen Substanz. Mischungen von Phosphor mit Schwefel sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Direkte Bestimmungen der Depressionskonstante vermittels eines Naphtalinzusatzes ergaben den niedrigen Wert 332 (Schenck u. Buck).

Der Übergang aus dem festen in den flüssigen Zustand ist mit einer beträchtlichen Vermehrung des Volumens verbunden. Die Ausdehnung beträgt 3,4 Prozent. Das Volumverhältnis fest: flüssig ist nach den Messungen von Kopp und von Leduc 1 : 1,0345.

Die Dichte des Schmelzflusses bei verschiedenen Temperaturen ist genau bekannt. In der folgenden Tabelle sind die Werte zusammengestellt:

Temp.	30°	40°	56,5°	100°	200°	280°	290°
Dichte	1,7684	1,74924	1,7444	1,69490	1,60270	1,52867	1,4850

Das spezifische Volumen bei 290° ist darnach 0,6734. Die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit ergeben sich ebenfalls aus diesen Messungen:

Temperaturintervall	kubischer Ausdehnungskoeffizient
26—50°	0,000560
50—60°	0,000520.

Die Brechungsexponenten für gleiches Licht und gleiche Temperatur sind im geschmolzenen Zustand etwas kleiner als im festen. Damien fand folgende Werte:

Temperatur	n für		
	H_α	H_β	H_γ
29,2°	2,06032	2,12372	2,16298
37,5°	05370	11675	15634
44,0°	05010	11311	15274
49,2°	04628	10907	14890
52,9°	04204	10436	14471
55,3°	03754	09943	14012

Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten ergab sowohl über

den Schmelzpunkt als im unterkühlten Zustand bei 20° den Wert 3,85 (Schlundt).

Miß Aston und Ramsay haben die molekulare Oberflächenenergie des flüssigen Phosphors bestimmt und gefunden, daß er zu den normalen Flüssigkeiten gehört, das Molekulargewicht im flüssigen Zustand entspricht genau so wie im gasförmigen und gelösten der Formel P_4. Die Werte sind die folgenden:

Temperatur	Dichte s	Oberflächenspannung γ · (Dynen)	Molek. Oberflächenenergie (Erg) $\gamma\left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$	Temperaturkoeffizient
78,3	1,714	43,09	748,2	2,205
132,1	1,664	35,56	629,6	

Dampfdruck. Bei 290° beginnt der Phosphor zu sieden. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdampft er in wahrnehmbarer Weise, es zeigt das der Geruch und die Dämpfe, welche man im Dunkeln leuchtend von der Oberfläche aufsteigen sieht. Mit Wasserdampf ist er gemäß seinem erheblichen Dampfdruck bei 100° flüchtig; man macht davon Gebrauch bei der Reinigung des Phosphors (s. o.) und zu seinem Nachweis nach dem Mitscherlichschen Verfahren. Die Abhängigkeit des Dampfdruckes von der Temperatur ist mehrfach bestimmt worden. Bei den höheren Temperaturen weichen allerdings die Angaben der verschiedenen Autoren recht erheblich voneinander ab.

Temperatur	Druck	Beobachter	Temperatur	Druck	Beobachter
165°	120 mm	Schrötter	360°	3,2 Atm.	Troost und Hautefeuille
170°	173 „		440°	7,5 „	
180°	204 „		494°	18,0 „	
200°	266 „		503°	21,9 „	
209°	339 „		511°	26,2 „	
219°	359 „				
226°	393 „				
230°	514 „				
290°	760 „				
358°	4195 „	Hittorf			
447°	5520 „				
530°	8044 „				

Die kritische Temperatur läßt sich nicht direkt bestimmen wegen der Umwandlung des weißen Phosphors in roten, sie läßt sich aber aus den Werten für die molekulare Oberflächenenergie (s. o.) und deren Temperaturkoeffizienten berechnen. Es ergibt sich der Wert von 422°.

Über die Verdampfungswärme liegen besondere Angaben nicht vor. Dagegen ist die Dampfdichte bestimmt worden, sie bietet besonderes Interesse, da sie uns über die Molekulargröße des Phosphors aufklärt. Alle Untersuchungen haben das gleiche Resultat ergeben, daß nämlich das Phosphormolekül aus vier Atomen zusammengesetzt ist. Troost und Deville haben die folgenden Werte gefunden:

Temperatur	Dampfdichte	
500°	4,35	die Formel P_4 fordert 4,294.
1040°	4,50	

Bei höheren Temperaturen allerdings beobachteten V. Meyer und H. Biltz eine recht beträchtliche Abnahme der Dampfdichte, nämlich bei

1484°	3,632
1677°	3,226.

Es tritt also dort ein Zerfall in einfachere Moleküle ein.

Daß die Moleküle des Phosphordampfes kompliziert sind, zeigt auch das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen. Nach den Untersuchungen von De Lucchi hat es bei 300° den kleinen Wert 1,175.

Der Brechungsexponent des Phosphordampfes gegen den luftleeren Raum ist nach Le Roux für rotes Licht 1,001364.

Die Löslichkeit des Phosphors in Wasser ist nicht meßbar, spurenweise wird er aber aufgenommen, denn Wasser, welches mit Phosphor in Berührung war, leuchtet beim Schütteln mit Luft.

Das Lösungsvermögen des Alkohols ist etwas größer, aber doch noch sehr klein. Glyzerin löst 0,2 Proz., heißer Eisessig 1 Proz. Sehr viel bessere Lösungsmittel sind Äther, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische und fette Öle, z. B. Lebertran. Sehr groß ist die Löslichkeit in Methylenjodid, in Chlorschwefel, Phosphortrichlorid, in Phosphorschwefelmischungen und vor allen Dingen in Phosphortribromid und Schwefelkohlenstoff, mit denen der Phosphor zerfließt wie Zucker in Berührung mit Wasser. Ein Teil Schwefelkohlenstoff vermag 18 Teile Phosphor zu lösen.

Das Molekulargewicht des gelösten Phosphors ist mit dem des gasförmigen identisch, es ist das sowohl durch die Messung der Siedepunktserhöhung einer Schwefelkohlenstofflösung (Beckmann) als auch durch die Gefrierpunktserniedrigung von Benzol (Hertz) ermittelt worden.

Der farblose Phosphor ist ein äußerst reaktionsfähiger Stoff, namentlich sein Verhalten gegen den Sauerstoff hat schon seit langer Zeit das Interesse der Chemiker im höchsten Grade erregt.

Er ist sehr leicht entzündlich. Die Entzündungstemperatur liegt bereits bei 60°. An der Luft verbrennt er mit gelblichweißer, helleuchtender Flamme. In reinem Sauerstoff erfolgt die Verbrennung mit blendendem Glanze. Das Verbrennungsprodukt ist im wesentlichen Phosphorpentoxyd.

Die Reaktionswärme $2P\,(fest) + 5O = P_2O_5\,(fest)$ beträgt nach Giran 369,4 Cal, nach Andrews und Abrier 356,3 bezw. 351,5 Cal.

Unterhalb der Entzündungstemperatur erfolgt eine langsame Oxydation des Phosphors, die dabei freiwerdende Wärmemenge ist unter Umständen ausreichend, das Präparat über die Entzündungstemperatur zu bringen und so eine Selbstentzündung zu veranlassen, wenn der Phosphor fein verteilt ist. Gießt man eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff auf ein Stück trocknen Fließpapiers, so tritt nach Verdunstung des Lösungsmittels Selbstentzündung ein. Auch größere Stücke können beim Liegen an der Luft, namentlich an warmen Tagen, in Brand geraten, man tut deshalb gut, den Phosphor stets unter Wasser aufzubewahren.

Die langsame Verbrennung des Phosphors bietet außerordentlich viel interessante Momente, sie ist daher vielfach Gegenstand der Untersuchungen gewesen. Eine Zusammenstellung der großen Literatur hierüber gibt Centnerszwer.

Der langsam verbrennende Phosphor leuchtet im Dunklen. Man kann das an jedem Phosphorstück beobachten, welches man der Luft aussetzt oder wenn man mit einem Stück Phosphor auf einer dunklen Fläche schreibt. Es ist das indes ein sehr gefährliches Experiment, welches schon wiederholt zu Unglücksfällen Veranlassung gegeben hat. Ganz gefahrlos wird der Versuch, wenn man zum Schreiben eine Mischung von Phosphor und Stearin benutzt. Phosphor löst sich in geschmolzenem Stearin hinreichend auf, nach dem Erkalten läßt sich die Masse in Stücke schneiden und wie Kreide benutzen. Das Leuchtphänomen wird auch praktisch verwendet zum Phosphornachweis (Mitscherlichsche Phosphorprobe).

Das Licht des leuchtenden Phosphors ist etwas bläulich. Von seiner Oberfläche steigen leuchtende Dämpfe auf und es verbreitet sich dabei ein ganz eigenartiger Geruch. Das Verbrennungsprodukt ist in der Hauptsache phosphorige Säure. Die Reaktion verläuft unter Mitbildung von Ozon. Das Leuchten findet schon statt bei Anwesenheit äußerst geringer Sauerstoffmengen, von so kleinen Spuren, daß früher die Anschauung sich geltend machen konnte, die Anwesenheit von Sauerstoff sei für das Phosphorleuchten überhaupt ohne Bedeutung. Es ist aber jetzt durchaus sicher gestellt, daß die Gegenwart von, wenn auch äußerst geringen Mengen, Sauerstoff die notwendige Vorbedingung für das Leuchten ist.

Merkwürdigerweise hört es aber auf, wenn man den Phosphor in eine Atmosphäre von reinem Sauerstoff bringt. In Sauerstoff von Atmosphärendruck findet keine Oxydation statt. Um diese Frage zu prüfen, brachte W. Müller in einen mit reinem Sauerstoff gefüllten Kolben ein kleines Stück Phosphor. Das Gefäß wurde zugeschmolzen, $2^1/_2$ Monate aufbewahrt, und nach dem Öffnen die Sauerstoffmenge wieder bestimmt, sie hatte sich trotz der langen Versuchsdauer durchaus nicht vermindert. Es konnte also eine Oxydation nicht stattgefunden haben.

Verdünnt man den Sauerstoff, indem man den Druck verkleinert oder indem man ihn mit indifferenten Gasen mischt, so treten Leuchten und langsame Oxydation wieder auf, und zwar bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck.

Dieser maximale Leuchtdruck ist von der Temperatur abhängig, er steigt linear mit steigender Temperatur. Die Angaben über diese Druckgrenze schwanken bei den verschiedenen Beobachtern (Joubert, Ewan, Centnerszwer, Russell und Jorissen). Von großem Einfluß ist der Feuchtigkeitsgrad. In Gegenwart von mit Wasserdampf gesättigtem Sauerstoff fand Jorissen bei 15° die Leuchtgrenze bei ungefähr 600 mm. Zu Anfang des Versuchs findet man sie stets tiefer, als wenn man ihn einige Zeit hat stehen lassen.

Bei 0° liegt der maximale Leuchtdruck bei 320 mm und steigt pro Temperaturgrad um 13,19 mm. Da der Druck eine lineare Temperaturfunktion ist, so muß unter 0° ein Punkt existieren, bei dem das Leuchten überhaupt aufhört. Es wäre das die Temperatur —13,8°.

Eine sehr große Reihe von Stoffen vermag, dem Sauerstoff oder der Luft beigemischt, das Leuchten gänzlich zu vereiteln. Durch Gegenwart kleiner Mengen wird der Leuchtdruck herabgesetzt. Diese Depressionen sind unter Umständen außerordentlich groß. Centnerszwer z. B. beobachtete, daß durch die Anwesenheit von nur 0,070 Volumprozent Jodbenzol der Leuchtdruck von 562 auf 337 mm heruntergedrückt wird. Ähnliche, wenn

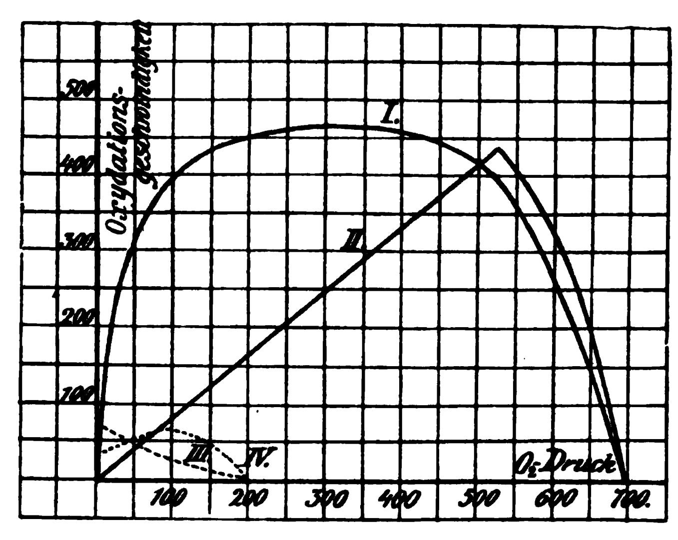
auch nicht so starke Wirkungen zeigen Acetylen, Äthyläther, Naphta, Chlorgas, Schwefelwasserstoff, Alkohol, Kampfer, Schwefel, Jod, Benzoësäure, Ammoniumcarbonat und Jodkohlenstoff. Schon von Schönbein ist die merkwürdige Tatsache bei Anwesenheit von Terpentinöl beobachtet worden.

Nur ein einziger Stoff vermag den Leuchtdruck zu erhöhen, das Ozon. Durch Beimengung geringer Mengen dieses Gases zum Sauerstoff gelingt es mit Leichtigkeit, den Phosphor in Sauerstoff von Atmosphärendruck zum Leuchten zu bringen. Die Entstehung von Ozon bei der langsamen Verbrennung bewirkt, daß bei Wiederholungen der Leuchtversuche der Leuchtdruck stets zunimmt.

Nach den Versuchen von Russell soll die Ozonbildung nur in Gegenwart von kleinen Feuchtigkeitsmengen zustande kommen, bei absolut trockenem Phosphor aber ausbleiben.

Die Lichtenergie stammt aus der chemischen Energie, welche bei der Oxydation frei wird, wir haben es zu tun mit einem typischen Fall von Chemoluminiszenz.

Die Geschwindigkeit der Oxydation, welche offenbar zu diesem merkwürdigen Verhalten in allernächster Beziehung steht, ist von van't Hoff und seinen Schülern studiert worden. Es hat sich zunächst ergeben, daß zwischen der Oxydation mit feuchtem und trockenem Sauerstoff ein erheblicher Unterschied besteht. In einer feuchten Atmosphäre erfolgt sie viel schneller. Die Oxydationsgeschwindigkeit erreicht für einen bestimmten Sauerstoffdruck ein Maximum, bei höheren Drucken nimmt sie ziemlich schnell ab, um noch unterhalb des Atmosphärendruckes bei ungefähr 700 mm Null zu werden. In absolut trockenem Sauerstoff besteht zwar auch ein Geschwindigkeitsmaximum bei einem Druck von 100 mm, Null wird sie aber nach Russells Angaben nie, auch bei Drucken von 2 bis 3 Atmosphären nicht. Der Druck,



Kurve I Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit vom Druck (O_2 feucht)
„ II „ „ „ „ „ „ „ bei konstanter Verdampfungsgeschwindigkeit des Phosphors
Kurve III wie I (O_2 trocken); IV. wie II (O_2 trocken)

Fig. 2.

bei welchem die Oxydation eintritt, scheint mit dem maximalen Leuchtdruck zusammen zu fallen.

Die Oxydation spielt sich ab zwischen dem Sauerstoff und dem Dampf des Phosphors. Berücksichtigt man dessen Konzentration, so folgt die Oxydationsgeschwindigkeit bei niederen Drucken dem Massenwirkungsgesetz. Für festen Phosphor ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Sauerstoffs proportional. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn die Reaktion zwischen weißem Phosphor und Sauerstoff in Abwesenheit von Feuchtigkeit erfolgt. Bei niederen Drucken ist die Reaktionsordnung unter solchen Umständen semimolekular, die Geschwindigkeit der Quadratwurzel des Sauerstoffpartialdruckes proportional. Aus dieser Tatsache hat van't Hoff den Schluß gezogen, daß die Oxydation nicht durch Sauerstoffmoleküle O_2 bewirkt wird, sondern durch Sauerstoffatome O.

Er hält es für möglich, daß diese Spaltungsstücke des Sauerstoffmoleküls elektrische Ladung besitzen und daß elektrische Phänomene von Einfluß auf das Zustandekommen der Phosphoroxydation sind. So ist er z. B. geneigt, das Etwas, welches durch die Oxydation kleiner Phosphorstückchen bei 55° gebildet wird und das Fortschreiten der Reaktion hindert, als — vielleicht negative — Ladungen anzusprechen.

Wir pflegen heutzutage geladene Gasatome mit dem Namen Gasionen zu bezeichnen. Es läßt sich nun wirklich zeigen, daß die Luft in der Umgebung von Phosphor, der in Autoxydation begriffen ist, ionisiert ist, sie besitzt, wie eine große Zahl von Untersuchungen ergeben haben, eine erhöhte Leitfähigkeit für Elektrizität. Die Literatur über diesen Gegenstand ist ziemlich umfangreich geworden und es sollen hier nur die wichtigsten Punkte berührt werden. G. C. Schmidt möchte die Leitfähigkeit der Phosphorluft auf die kleinen Nebeltröpfchen, bestehend aus den Produkten der Oxydationsreaktion, zurückführen, die größere Zahl der Forscher, welche sich mit dem Phänomen beschäftigt haben, steht jedoch auf dem experimentell fundierten Standpunkt, daß tatsächlich Ionen die Leitfähigkeit bedingen (Elster und Geitel, Harms).

Auch andere Erscheinungen sprechen für die Anwesenheit von Ionen, so das Auftreten des Dampfstrahlphänomens (R. v. Helmholtz und F. Richarz) und die Ozonisierung in der Umgebung. Auf welche Weise die starke Ionisierung erfolgt, ist zurzeit noch unbekannt. Die neueren Untersuchungen über diesen Gegenstand haben aber doch einige Resultate zutage gefördert.

Es tritt keine Ionisierung auf, wenn der Phosphor an der Oxydation gehindert wird, man kann das bekanntlich erreichen, wenn man ihn in Sauerstoff von Atmosphärendruck bringt oder wenn man in den Oxydationsraum einen Tropfen Terpentinöl oder etwas Schwefelkohlenstoff gibt. Unter diesen Umständen bleibt auch die Leitfähigkeit aus (F. Mihr, Edg. Meyer E. Müller).

Dagegen kann man der fertigen Phosphorluft, wenn man sie über Terpentin streichen läßt, die Fähigkeit, ein Elektroskop zu entladen, nicht mehr vollständig nehmen. Es wird also durch die organischen Substanzen nur die Bildung der Substanz gehindert, welche der Träger der merkwürdigen Eigenschaften ist (F. Mihr). Von verschiedenen Seiten (Harms, Bloch) ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß ein Oxyd des Phosphors die Ionisierung der Luft bedinge. Diese Vermutung erhält eine starke Stütze durch den Umstand, daß der hellrote Phosphor, wenn man ihn mit Ozon behandelt,

wobei er unter Leuchten oxydiert wird, ebenfalls eine Ionisierung des Gases bewirkt (Gunckell, Mihr). Es bildet sich hierbei offenbar das gleiche Reaktionsprodukt.

Hiermit steht im Einklang, daß nur bei der Oxydation des Phosphors Leitfähigkeit zu beobachten ist. Kein anderer Stoff, selbst wenn die Autoxydation unter ganz ähnlichen Umständen erfolgt, z. B. das Bromacetylen C_2HBr [bei ihm tritt Ozon auf und ein Geruch, der dem des Phosphors sehr ähnlich ist], ist imstande, Ionenmengen zu produzieren, welche die Entladung eines Elster-Geitelschen Elektroskops beschleunigen können. Es ist dabei gleichgültig, ob man die Autoxydation durch Luft oder druch das intensiver wirkende Ozon bewirkt. Sogar das Triäthylphosphin ist nicht imstande, wenn es sich innerhalb des Schutzgefäßes eines Elektroskops oxydiert, eine Steigerung der Entladung herbeizuführen.

Wenn man nun die Oxyde des Phosphors durchmustert, so ist vor allen Dingen das Trioxyd, welches sich bei der langsamen Oxydation des Phosphors bildet und dessen Oxydationserscheinungen denen des Phosphors ähnlich sind, verdächtig, der Träger der Erscheinungen zu sein. Und in der Tat zeigt der Dampf des reinen Phosphortrioxyds die Eigentümlichkeit, Ionisierung hervorzurufen, in ganz hervorragendem Maße (Mihr).

Die langsame Oxydation des Phosphors gibt dem Chemiker viele Rätsel auf und wir sind noch weit davon entfernt, dieselben lösen zu können, es handelt sich offenbar um ein äußerst verwickeltes und kompliziertes Problem. Besonders auffällig ist die oben erwähnte Erscheinung des maximalen Leucht- bezw. Oxydationsdruckes, die Tatsache, daß oberhalb eines gewissen Sauerstoffdruckes die Geschwindigkeit der Reaktion mit zunehmender Sauerstoffkonzentration keine Beschleunigung, sondern im scheinbaren Widerspruch mit dem Massenwirkungsgesetz eine Abnahme erfährt.

Wir dürfen nun wohl mit Sicherheit annehmen, daß das Massenwirkungsgesetz seine Gültigkeit unter allen Umständen behält, daß die scheinbare Ungültigkeit in dem Eintreten einer zweiten Reaktion, welche sich über die eigentliche Oxydationsreaktion lagert, ihren Grund hat. Daß die Ungültigkeit nur eine scheinbare ist, darin sind wohl alle die, welche sich mit der Frage beschäftigt haben, einig, aber es sind nur immer Vermutungen, welche über die Ursache geäußert werden. So glaubt z. B. Russell, daß die Oxydationsverzögerung, welche man bei feuchtem Phosphor beobachten kann, eine rein physikalische ist, daß sich eine schützende Hülle irgendeines Oxyds ausbilde. Es ist aber nicht zu verstehen, warum kleine Ozonmengen den Leuchtdruck nach oben verschieben, denn zur Ausbildung der schützenden Oxydhülle würde doch hier bei dem intensiveren Oxydationsmittel noch eher Gelegenheit sein, als beim gewöhnlichen Sauerstoff, es ist auch nicht zu verstehen, warum die Ausbildung einer solchen Hülle immer bei dem gleichen Partialdruck des Sauerstoffs erfolgen soll. Von wesentlicher Bedeutung für das ganze Phänomen scheint die Anwesenheit kleiner Wassermengen zu sein, bei absolut trockenem Sauerstoff hat Russell noch bei einem Partialdruck von 2 bis 3 Atmosphären Oxydation beobachtet. Die Rolle des Wassers ist durchaus rätselhaft.

Von Jungfleisch wird neuerdings die Anschauung vertreten, daß für die Phänomene die Anwesenheit der Oxydationsprodukte von der größten Bedeutung sei. Daß die Ionisation, die Leitfähigkeit, die Phosphorluft tatsächlich durch sie bedingt ist, haben wir bereits gesehen. Dagegen werden die

Leuchtdruckverhältnisse durch anwesendes Trioxyd nicht wesentlich verschoben (Scharff). Auf jeden Fall ist die ganze Frage über die eigenartigen Verhältnisse der Phosphoroxydation noch durchaus ungeklärt. Es ist notwendig, Genaueres über die Oxydation der niederen Oxyde des Phosphors und über die quantitativen Verhältnisse der Ozonisierung des Sauerstoffs durch Phosphor zu erfahren.

Man weiß durch die Untersuchungen van't Hoffs nur so viel, daß jedes Phosphoratom bei seiner Oxydation nahe ein halbes Atom Sauerstoff (genauer 0,6) zu aktivieren vermag ohne Rücksicht auf das Oxydationsprodukt.

Die Energiequelle für die bei der langsamen Verbrennung des Phosphors zu beobachtende Ozonbildung muß geliefert werden durch die Oxydation des Phosphors. Wir haben es hier zu tun mit einer Transformation chemischer Energie in eine andere Art chemischer Energie. Solche Transformationen können nun nach Ostwald nur auftreten bei sog. gekoppelten Reaktionen. Der Vorgang, welcher sich hier abspielt, ist nicht in allen Stadien bekannt, man vermutet aber, daß ein Superoxyd als Zwischenprodukt auftritt, welches sekundär in Ozon und phosphorige Säure zerfällt.

Weißer Phosphor ist ein sehr energisches Reduktionsmittel, welches durch sauerstoffhaltige Körper, wie Salpetersäure, Chromsäure usw. in Oxyde übergeführt wird. Salpetersäure geht bei dieser Gelegenheit zum Teil in Ammoniumnitrat über.

Aus Lösungen der Schwermetalle fällt der Phosphor die Metalle aus, er ist also imstande, Metallionen zu entladen. In Silber- oder Kupfersalzlösungen überzieht sich eine Phosphorstange alsbald mit einer Schicht des betreffenden Metalls. Man könnte das als einen Beleg für die Fähigkeit des Phosphors zur Kationenbildung anführen, die in stark komplexer Bindung als Bestandteile der Phosphorsäureanionen anzunehmen sind.

Die Einwirkung von Phosphor auf Alkalien erfolgt ganz genau in demselben Sinne wie die Einwirkung anderer Nichtmetalle, z. B. Chlor und Schwefel; neben den Sauerstoffverbindungen, den unterphosphorigsauren Salzen, bildet sich Phosphid, welches durch Wasser aber fast vollständig hydrolytisch in Phosphorwasserstoff und Alkalihydroxyd zerfällt. In alkoholisch-wäßriger Kalilauge löst sich Phosphor mit roter Farbe unter Bildung von Polyphosphiden und Hypophosphit auf.

Durch wäßriges Ammoniak im Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur geht Phosphor in schwarzes Ammoniumpolyphosphid über (Schenck). Mit wasserfreiem flüssigen Ammoniak erhält man ebenfalls schwarzes Polyphosphid (Stock).

Mit den Halogenen reagiert der Phosphor in sehr heftiger Weise unter Bildung der entsprechenden Halogenide.

Mit der großen chemischen Reaktionsfähigkeit steht wohl auch die physiologische im engsten Zusammenhange. Der weiße Phosphor ist bekanntlich eines der stärksten Gifte, welches schon in sehr kleinen Dosen tödlich wirkt. Er ist ein Stoffwechselgift, welches die Degeneration verschiedener Organe bewirkt. Namentlich die Leber, die Niere und das Herz erleiden fettige Veränderungen, wie sie in ähnlicher Weise auch von den dem Phosphor nahestehenden Elementen, Arsen, Antimon und Vanadium, hervorgerufen werden. Ob es sich hier um katalytische Wirkungen handelt, ist noch nicht ganz klar.

Es ist merkwürdig, daß der Phosphor bei einigen chemischen Reaktionen als negativer Katalysator zu wirken vermag. Nach Bredig verlangsamt

Phosphor noch in Verdünnungen von 1 Mol in 20000 Litern Wasser merklich den Zerfall von H_2O_2 in Gegenwart von kolloidalem Platin.

Roter Phosphor. Der Phosphor kommt außer in der weißen in einer zweiten rot- bis violettgefärbten Modifikation vor. Sie ist die stabilere und bildet sich aus der weißen bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß des Lichtes.

Die Eigenschaften des roten Phosphors, sowohl die physikalischen als die chemischen, sind in hohem Maße von den Bedingungen, unter denen die Umwandlung stattgefunden hat, abhängig. Die allergrößten Unterschiede im gesamten Verhalten bestehen zwischen den aus dem Schmelzflusse und den aus Lösungsmitteln erhaltenen Präparaten.

Den Übergang des hocherhitzten, flüssigen, weißen Phosphors in ein rotes Produkt beobachtete im Jahre 1845 Schrötter. Die unter Luftabschluß bei 260° erhaltene rote Masse lieferte mit anderen Stoffen dieselben Reaktionsprodukte wie der weiße Phosphor. Da auch in den quantitativen Beziehungen der beiden Phosphormodifikationen zu ihren Derivaten Übereinstimmung besteht, so kann die rote Masse eben nichts anderes sein als eine besondere allotrope Form des elementaren Phosphors.

Im großen erfolgt die Umwandlung in verschlossenen eisernen Kesseln. In ihnen wird der weiße Phosphor zunächst auf 240°, dann zur Vollendung der Reaktion höher erhitzt. Das glasige, spröde Reaktionsprodukt wird mit Wasser gemahlen und durch Ausziehen mit Natronlauge oder durch Schütteln mit einer Chlorcalciumlösung und Schwefelkohlenstoff von anhaftenden Mengen weißen Phosphors befreit. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen ist das technische Präparat fertig. Es enthält häufig noch kleine Mengen weißen Phosphors, die durch die Mitscherlichsche Probe nachgewiesen werden können.

Der aus dem Schmelzfluß erhaltene rote Phosphor ist von dem weißen, aus dem er entstanden ist, in jeder Beziehung verschieden. Er ist in den Lösungsmitteln, welche die weiße Form spielend lösen, so gut wie unlöslich, verdampft bei gewöhnlicher Temperatur nicht und ist nicht schmelzbar. Er ist relativ hart, Härtegrad 3,5, und in chemischer Beziehung träge. Er reagiert z. B. nicht mit wäßriger Natronlauge unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und löst sich auch in alkoholisch-wäßriger Natronlauge unter gewöhnlichen Umständen nicht auf. Seine Entzündungstemperatur liegt erst bei 255 bis 260°. An der Luft leuchtet er nicht, nur im Ozonstrom ist ein schwaches Leuchten wahrnehmbar. Der Indifferenz in chemischer Beziehung entspricht eine solche in physiologischer; er ist vollkommen ungiftig.

In Färbung und in den übrigen physikalischen Eigenschaften zeigen die Präparate des durch direktes Erhitzen erhaltenen roten Phosphors häufig sehr große Differenzen. Die Beschaffenheit der Produkte ist von der Temperatur und der Dauer des Erhitzens abhängig. Troost und Hautefeuille haben diese Verhältnisse genauer studiert.

Aus dem erhitzten weißen Phosphor scheidet sich zunächst ein prächtig scharlachrotes Pulver aus, mit zunehmender Umwandlung wird die Färbung dunkler rot, schließlich violett. Mit der Dauer des Erhitzens steigt die Dichte an und es erfolgt eine nicht unbeträchtliche Abnahme der Verbrennungswärme, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht.

Präparat	Erhitzungs- Temperatur	Dauer	Dichte	Verbrennungswärme	Aussehen
Handelsprodukt gereinigt	—	—	—	a + 658 cal	rot
„	265°	650 Stunden	2,148	a + 320 „	prächtig rot, Glasbruch
„	360°	540 „	2,19	a + 298 „	—
„	440°	—	—	—	orange, Bruch matt, körnig
„	500°	—	2,293	> a	—
kristallisiert	—		2,34	a	—

Die Eigenschaften nähern sich mit der Dauer des Erhitzens denen eines Produkts, welches als kristallisierter roter Phosphor angesprochen wird. Hittorf erhielt es, indem er in einem zugeschmolzenen Rohr roten Phosphor in flüssigem metallischen Blei auflöste. Beim Erkalten kristallisiert der rote Phosphor zum Teil wieder aus. Die Kristalle sind „gelbrote, durchsichtige, dünne, längliche, wie Tulpenblätter gebogene, quer gegen die Längsrichtung gestreifte Blättchen, die sich nach der Streifung leichter trennen oder Rhomboeder von beinahe rechten Winkeln“. Sie gehören dem hexagonalen System an. Ihr Achsenverhältnis ist nach Lincks Berechnungen $a:c = 1:1,1308$. Die Dichte ist 2,34. Man bezeichnet diesen kristallisierten Phosphor auch als metallischen Phosphor.

Die lang erhitzten Präparate des Handels zeigen Glasbruch, unter dem Polarisationsmikroskop (Retgers) läßt sich aber deutliche Doppelbrechung erkennen, so daß man die Anwesenheit kristallinischer Partikeln als gesichert ansehen darf. Der rote Handelsphosphor ist vielleicht am besten als Phosphorglas zu bezeichnen, welches mehr oder minder starke Entglasung zeigt, welches partiell kristallinisch geworden ist.

Die oben erwähnten scharlachroten Präparate dagegen stehen in ihrem ganzen Verhalten den Produkten sehr nahe, welche man erhält, wenn man die Umwandlung des weißen Phosphors in Lösungsmitteln vor sich gehen läßt.

Die Umwandlung kann entweder durch Belichtung oder durch Erhitzen der Lösungen hervorgerufen werden. Lösungen von Phosphor in Schwefelkohlenstoff oder in Chlorkohlenstoff liefern im Licht ein orange- bis scharlachrot gefärbtes Pulver von rotem Phosphor. Größere Mengen dieser Präparate erhielt Pedler aus Lösungen mit Zusatz von Phosphortribromid unter der tropischen Sonne Indiens.

In jeder beliebigen Menge kann man sich diese feinverteilten hellroten Präparate darstellen, wenn man eine Lösung von weißem Phosphor in Phosphortribromid zum Sieden erhitzt. Am geeignetsten ist eine 10prozentige Lösung, die Umwandlung ist nach zehn Stunden praktisch vollständig. Das Verfahren wird zur fabrikmäßigen Darstellung des hellroten Phosphors benutzt.

Der in Lösungsmitteln sich bildende rote Phosphor (möge die Umwandlung im Licht oder bei höheren Temperaturen vor sich gehen) reißt nun erhebliche Mengen des Lösungsmittels mit sich nieder, um so mehr, je niedriger die Bildungstemperatur ist. Die aus siedenden Bromphosphorlösungen gewonnenen Produkte enthalten ca. 30 Prozent des Lösungsmittels (vergl. Tabelle).

Bildungstemperatur	100 g roter Phosphor enthalten an PBr_3
218°	23,6 g
185°	27,1 g
140°	36,3 g
gew. Temperatur ca. 30° im Licht	47,6 g

Diese Erscheinung beobachtet man überall; Lösungen von weißem Phosphor in geschmolzenem Phosphorjodür oder in Phosphorsesquisulfid P_4S_3 geben stark jod- bezw. sulfidhaltige Präparate.

Es ist außerordentlich schwer, das festgehaltene Lösungsmittel aus den hellroten Produkten zu entfernen. Auskochen mit indifferenten Flüssigkeiten führt nicht zum Ziele, es gelingt dies nur durch Erhitzen der Substanz auf höhere Temperaturen, dabei werden aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich geändert.

Da diese Erscheinung allgemein ist, so werden auch die Präparate von hellrotem Phosphor, welche man beim Erhitzen des weißen Phosphors auf mäßige Temperaturen (s. o.) erhält, etwas von dem Medium, innerhalb dessen die Umwandlung erfolgt, also hier weißen Phosphor, mit sich reißen, und es wird nicht möglich sein, durch bloßes Extrahieren, mit Schwefelkohlenstoff z. B., diese Beimengung zu entfernen. Hier dürfte der Grund liegen für die Differenzen in Dichte und Verbrennungswärme (S. 382), welche diese Präparate gegenüber den lange Zeit auf hohe Temperatur erhitzten zeigen und für die eigentümlichen Dampfdruckverhältnisse, welche bei der Umwandlung des weißen Phosphors in roten zutage treten. Anwesenheit von weißem Phosphor bewirkt eine Erhöhung der Verbrennungswärme, eine Verminderung der Dichte des roten Phosphors (Schenck).

Die durch Umwandlung in Lösungsmitteln erhaltenen Präparate weichen im Aussehen von den Handelspräparaten, welche durch Erhitzen dargestellt sind, erheblich ab. Man erhält sie als ein hochrot gefärbtes, feines Pulver, welches auch in chemischer Beziehung eine große Zahl eigentümlicher Erscheinungen zeigt.

Die Nuance der Färbung hängt sehr von den Bildungsbedingungen, vor allem von der Konzentration der Lösung und der Bildungstemperatur ab. Bei großen Verdünnungen und niedrigen Temperaturen erhält man fast orangerote Produkte. Mit Erhöhung von Konzentration und Temperatur vertieft sich die Färbung.

Beim Erwärmen der trockenen Substanz im Kohlensäurestrom wird die Färbung dunkler rot, bei längerer Einwirkung einer Temperatur von ungefähr 300° nähert sie sich stark der des Handelsphosphors. Hand in Hand mit der Dunklerfärbung geht eine Abnahme der Reaktionsfähigkeit.

Bei stärkerem Erhitzen beobachtet man Schwarzfärbung, die aber beim Abkühlen wieder rückgängig wird.

In Phosphorbromür sind die hellroten Präparate etwas, in Schwefelkohlenstoff spurenweise löslich. Die Lösungen enthalten kleine Mengen von weißem Phosphor (s. o.).

Der hellrote Phosphor leuchtet an der Luft nicht, wohl aber, wenn man Ozon darüber leitet und zwar mit hellem Glanze und viel größerer Intensität als der Handelsphosphor, bei welchem die Erscheinung sehr schwach ist (Schenck).

Seine hohe Reaktionsfähigkeit kommt am deutlichsten zum Ausdruck in

seinem Verhalten gegen Alkalien. In Alkalilaugen löst er sich unter stürmischer Entwicklung von nichtentzündlichem Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Bildung von Hypophosphiten auf. Gleichzeitig färben sich die noch nicht zersetzten Teile dunkel. Diese Dunkelfärbung ist eine spezifische Reaktion des hellroten Phosphors. Sie erfolgt auch mit Ammoniak und den mittelstarken Basen, besonders gut z. B. mit Piperidin. Bringt man ein Präparat von hellrotem Phosphor in eine Ammoniakatmosphäre, so färbt es sich intensiv schwarz. Erwärmt man die rote Substanz mit einer verdünnten Piperidinlösung, so erhält man ebenfalls ein schwarzgefärbtes Produkt, welches sich durch ziemliche Haltbarkeit auszeichnet (Schenck).

Die Schwarzfärbung wird verursacht durch dunkelgefärbte Polyphosphide, Salze des festen Phosphorwasserstoffs $P_{12}H_6$ (Schenck u. Buck). Dunkelrot gefärbte Lösungen dieser Salze erhält man, wenn man hellroten Phosphor mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge, mit Aceton und Alkali oder mit einer 50prozentigen Piperidinlösung schüttelt. Auf Zusatz von Säuren fällt aus ihnen ein Gemisch von hellrotem Phosphor und festem Phosphorwasserstoff aus, welches früher (Michaelis) als Phosphorsuboxyd angesprochen worden ist. Auch die festen schwarzen Stoffe werden durch Säuren wieder in orange- bis rotgefärbte Produkte übergeführt.

Auch mit Oxydationsmitteln, z. B. mit verdünnter Salpetersäure, reagiert der hellrote Phosphor viel intensiver als der gewöhnliche Handelsphosphor. Er steht in seinem gesamten chemischen Verhalten zwischen dem weißen und dem roten Handelsphosphor in der Mitte.

Trotz seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit hat er sich in physiologischer Hinsicht als vollständig ungiftig erwiesen. Diese beiden Eigenschaften machen nun den hellroten Phosphor zu einem ausgezeichneten Ersatz des weißen Phosphors bei der Herstellung von Zündhölzern, welche an jeder Reibfläche zünden.

Der hellrote Phosphor ist trotz seiner besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht als eine wesensverschiedene Modifikation des gewöhnlichen roten Handelsphosphors anzusehen, welchen wir oben als rotes Phosphorglas angesprochen haben. Die Differenzen in Aussehen und Reaktionsfähigkeit scheinen vielmehr lediglich durch den Verteilungszustand bedingt zu sein. Aus Lösungen gefällte Stoffe pflegen ja in den meisten Fällen reaktionsfähiger zu sein und hellere Färbung zu besitzen, als gesinterte, auf hohe Temperaturen erhitzte Präparate. Die feinere Verteilung ist die Ursache der vergrößerten Reaktionsgeschwindigkeit. Das Verhältnis des hellroten Phosphors zu dem Handelsphosphor ist offenbar ähnlich wie das des sehr reaktionsfähigen gelben gefällten Quecksilberoxyds zu dem bei hohen Temperaturen erhaltenen chemisch trägen roten.

Unter dem Polarisationsmikroskop erscheinen die kleinen Teilchen des hellroten Phosphors isotrop, es besteht in dieser Hinsicht kein Unterschied zwischen den durch Umwandlung in Bromphosphorlösung und den bei relativ niedrigen Temperaturen durch Umwandlung im Schmelzfluß erhaltenen Produkten, welche von Retgers untersucht sind. Er hatte aus der optischen Isotropie den Schluß gezogen, daß die kleinen Teilchen regulär kristallisierte Partikeln darstellen. Man kann aber mit größerem Rechte behaupten, daß die Präparate amorph sind. Die große Neigung des hellroten Phosphors, Teile des Mediums, in dem er sich bildet, niederzureißen, läßt vermuten, daß der herausfallende hellrote Phosphor große Ähnlichkeit in seiner Beschaffenheit

mit den sogenannten Gelen besitzt, welche ja ebenfalls große Mengen des Lösungsmittels zu adsorbieren und äußerst fest zu halten pflegen.

Wir haben also beim roten Phosphor eine kristallisierte und eine amorphe Form zu unterscheiden. Die letztere aber kann ein sehr verschiedenes Aussehen und verschiedene Eigenschaften besitzen, je nach dem Grade der Verteilung.

Die freie Energie dieser Verteilungsgrade ist verschieden; diese Verschiedenheit kommt zum Ausdruck in einer Verschiedenheit der Löslichkeit in Bromphosphor. Je feiner verteilt ein Präparat ist, um so größer sind Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit.

Löslichkeit des hellroten Phosphors (Buck) in Phosphortribromid.

Temperatur	100 g PBr_3 enthalten gelösten Phosphor Präp. I	Präp. II
172°	0,436	0,380
185°	0,457	0,397
198°	0,489	0,416
218°	0,517	0,460

Lösungsgeschwindigkeit verschiedener Sorten von rotem Phosphor, die unter gleichen Bedingungen (1 g P auf 100 PBr_3) erhitzt wurden.

Stunden	Hellroter P aus 1 proz. Lösung abgeschieden, äußerst fein verteilt 84,2 Proz.	Hellroter P aus 10 prozent. Lösung 90,5 Proz.	Dunkelrot durch Erhitzen des vorigen auf 218° 92,4 Proz.	Handelsphosphor fein verrieben 98,4 Proz.	Handelsphosphor gewöhnlich 98,0 Proz.
10	—	0,115	0,106	0,092	—
18	—	0,124	0,121	—	0,056
20	—	0,141	0,134	0,116	—
42	—	0,190	0,178	—	0,108
53	0,306	—	—		
100	0,369	—	—		

Die Beziehungen zwischen dem weißen und dem roten Phosphor. Die Umwandlung des weißen Phosphors in roten erfolgt im Schmelzfluß bei einer Temperatur von 240°, die Geschwindigkeit wächst mit steigender Temperatur und wird schließlich explosionsartig heftig. Bei einer Temperatur von 310° (Diphenylamindampfbad) ist das Fortschreiten der Reaktion am besten zu verfolgen; sie ist für Vorlesungszwecke die geeignetste.

Durch Zusatz von Jodphosphor oder Selen zum Schmelzfluß läßt sich die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich steigern und die Umwandlung bei Temperaturen durchführen, bei denen sie an und für sich nicht erfolgen würde (Hittorf).

Auch der Bromphosphor, dessen man sich zur Darstellung der hellroten Präparate bedient, gehört zu diesen katalytischen Substanzen. In ihm beginnt die Umwandlung bei 140° und verläuft mit gut meßbarer Geschwindigkeit beim Siedepunkt 172° (Schenck und Buch).

Der wirksamste Stoff ist entschieden das Phosphorjodür. Löst man weißen Phosphor in eben geschmolzenem Jodür (Temp. 110°) auf, so geht

die Umwandlung momentan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung vor sich. Mischt man gleiche Teile von Phosphorjodür und Bromphosphor, so kann man die Umwandlung aufgelösten weißen Phosphors sehr bequem bei Wasserbadtemperatur durchführen.

Im Gegensatz zu diesen beiden Halogenverbindungen des Phosphors hat das Phosphortrichlorid gar keine katalytische Wirksamkeit, auch bei hohen Temperaturen nicht.

Die genannten Katalysatoren begünstigen die Umwandlung des Phosphors nicht nur beim Erwärmen, sondern auch bei der Belichtung.

Die Reaktion in Bromphosphorlösung ist bequem messend zu verfolgen und charakterisiert die Bildung des roten Phosphors aus weißem als eine Reaktion erster Ordnung (vgl. Tabelle).

Temperatur	Zeit Minuten	ausgeschiedener roter P	c−a	$k = \frac{1}{t} \ln . \frac{c_0 - a}{c - a}$
184°	0	0,155	0,524	—
	21,5	0,237	0,442	0,00791
	42	0,302	0,377	0,00784
	73	0,383	0,296	0,00782
	108	0,459	0,220	0,00804
	2280	0,679	0,0	—

Anfangskonzentration 0,925 g in 18 cm^3, Endkonzentration a 0,246 g in 18 cm^3.

Für die Umwandlung des Phosphordampfes in roten Phosphor hat Lemoine nachgewiesen, daß sie durch Anwesenheit bereits fertig gebildeten roten Phosphors begünstigt wird, daß also die Reaktion zu den autokatalytischen zu rechnen ist.

Die Frage, in welchem Verhältnis die beiden Phosphormodifikationen zueinander stehen, ist vielfach behandelt worden; die Meinungen darüber gehen aber stark auseinander. Die einen fassen den roten Phosphor als dimorph und zwar monotrop dimorph mit dem weißen auf (Ostwald), andere sehen in ihm ein Polymerisationsprodukt. Eine absolut sichere Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne ist zurzeit nicht möglich. Eine sehr große Zahl von gewichtigen Gründen spricht aber dafür, daß die zweite Auffassung die richtige ist, daß der rote und der weiße Phosphor zwei chemisch verschiedene Stoffe sind, welche sich durch ihr Molekulargewicht voneinander unterscheiden.

Nach der ersten Auffassung wäre die Umwandlung des geschmolzenen weißen Phosphors als Kristallisation einer unterkühlten Flüssigkeit zu betrachten. Durch Einsaat von Kristallen kann man gewöhnlich die Kristallisation auslösen. Beim Phosphor bleibt aber die Einsaat der roten Form in den Schmelzfluß des weißen ohne jeden Erfolg (Wegscheider und Kaufler).

Schon die Größe der bei der Umwandlungsreaktion auftretenden Reaktionswärme (3,71 Cal pro Grammatom (Giran) spricht dafür, daß die Umwandlung nicht ein bloßer Kristallisationsvorgang ist, sondern daß wirklich chemische Prozesse sich dabei abspielen. Bereits die älteren Beobachter weisen auf die große Ähnlichkeit hin, die die Bildung des roten Phosphors mit der Bildung der Cyanursäure aus Cyansäure hat.

Gänzlich unvereinbar mit der Deutung als polymorphe Form ist weiter

die Tatsache, daß der rote Phosphor sich zunächst im amorphen Zustande aus Lösungen und Schmelzfluß ausscheidet (s. o.). Zwei amorphe resp. flüssige Zustände bei ein und demselben Stoffe sind völlig ausgeschlossen. Für Polymerisation sprechen auch die nahen Beziehungen des hellroten Phosphors zu dem festen Phosphorwasserstoff, dem die Molekularformel $P_{12}H_6$ zukommt.

Von Bedeutung ist ferner die Beobachtung von Arctowski, daß roter Phosphor, im Vakuum auf Wasserbadtemperatur erhitzt, ein Sublimat von rotem Phosphor liefert, daß also bei niederen Temperaturen der Dampf derselben Moleküle von rotem Phosphor enthält, und daß der Dampf eine andere Beschaffenheit besitzt als der des weißen Phosphors. Polymorphe Modifikationen aber haben identische Dämpfe und identische Schmelzflüsse (Schaum).

Mag man sich nun für die eine oder die andere Auffassung über die Beziehungen der verschiedenen Phosphormodifikationen entscheiden, so steht unter allen Umständen fest, daß die rote Modifikation die stabilere ist, daß sie die kleinere freie Energie besitzt. Das geht einmal aus ihrer viel geringeren Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Schwefelkohlenstoff, hervor und spricht sich weiter aus im Dampfdruckverhältnis der beiden Formen.

Dieses ist zunächst durch Hittorf annähernd bestimmt, durch Troost und Hautefeuille genauer festgestellt worden. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen verdampft der rote Phosphor; kühlt man diesen Dampf schnell ab, so kondensiert er sich zu weißem Phosphor. Die Dichte der Dämpfe von rotem und von weißem Phosphor ist nach den Untersuchungen von Chapman identisch, der Dampf der roten Form besteht also bei höheren Temperaturen im wesentlichen aus P_4-Molekülen.

	Temperatur	358°	447°	530°
Dampfdrucke	weiße Modifik.	1696 mm	2504 mm	8044 mm (Hittorf)
	rote "	31,5 "	1636 "	6139 "

Temperatur	Tension des weißen Phosphors	Grenzwert, tension de transformation.	
360°	3,2 Atm.	0,12 Atm.	Troost u. Hautefeuille
440	7,5 "	1,75 "	
487	—	6,8 "	
494	18,0 "	— "	
503	21,9 "	— "	
510	—	10,8 "	
511	26,2 "	16,0 "	
531	—	31,0 "	
550	—	56,0 "	

Verfolgt man den Dampfdruck bei der Umwandlung des weißen Phosphors, so zeigen sich, wie Lemoine und Troost und Hautefeuille gefunden haben, ganz eigentümliche Erscheinungen. Zunächst findet man natürlich den Dampfdruck des weißen Phosphors, solange noch solcher vorhanden ist. Ist die Umwandlung vollständig, so sinkt der Dampfdruck ganz allmählich — nicht plötzlich, wie man erwarten sollte — auf einen Grenzwert, die Tension des roten Phosphors herab.

Dampfdrucktabelle nach Hittorf.

Temperatur	358°	447°	530°
roter Phosphor, Handelspräparat	31,5 mm	1636 mm	6139 mm
aus Blei kristallisiert	sehr klein	928 mm	4130 mm.

Diese Erscheinung ist wohl so zu erklären, daß der rote amorphe Phosphor bei seiner Bildung große Mengen von weißem Phosphor adsorbiert bezw. auflöst (s. Seite 383). Durch diese Adsorption wird der Dampfdruck des weißen Phosphors stark vermindert und von der Konzentration abhängig gemacht. Erhitzt man nun ein derartiges Präparat, so erfolgt ein allmählicher Übergang des adsorbierten weißen Phosphors in roten, seine Konzentration im roten Phosphor sinkt und mit ihr geht der Dampfdruck herab, bis schließlich die Umwandlung vollständig geworden ist.

Der Dampfdruck der verschiedenen Phosphorpräparate ist stark — und das hängt offenbar mit dem geschilderten Verhalten zusammen — von der Darstellungstemperatur und Erhitzungsdauer abhängig. Dazu kommt noch, daß der amorphe rote Phosphor bei lang andauerndem Erhitzen auf hohe Temperatur kristallinisch wird und die kristallinische Modifikation einen niedrigeren Dampfdruck besitzt als die amorphe.

Stellt man sich die Abhängigkeit der Dampfdrucke von der Temperatur für die weiße und die rote Modifikation graphisch dar, so erhält man zwei Kurven, die sich einmal schneiden werden. Oberhalb dieses Schnittpunktes wird der geschmolzene weiße Phosphor die stabile Modifikation, und es ist zu erwarten, daß dort der rote Phosphor zu weißem schmilzt. Dieser Umwandlungspunkt muß aber, wenn er überhaupt reelle Bedeutung besitzen soll, unterhalb der kritischen Temperatur des weißen Phosphors liegen. Die zugehörigen Dampfdrucke zählen nach vielen Atmosphären und man muß, wenn man den Punkt beobachten will, die Erhitzung in starkwandigen zugeschmolzenen Röhren vornehmen. Chapman gibt an, daß der Punkt bei der Schmelztemperatur des Kaliumjodids (630°) liege. Da aber die kritische Temperatur des weißen Phosphors bereits bei 422° liegt, so dürften die Chapmanschen Beobachtungen in anderer Weise zu erklären sein.

Während bei den höheren Temperaturen der Dampf der beiden Formen des Phosphors praktisch identisch ist, scheint das, wie wir oben gesehen haben, bei Temperaturen um 100° herum nicht mehr der Fall zu sein. Wenn die Beobachtung Arctowskis richtig ist, so besteht im Dampf des roten Phosphors ein Gleichgewicht zwischen einfachen und polymeren Molekülen, genau so wie beim Stickstofftetroxyd. Mit steigender Temperatur wird es zugunsten der einfacheren Moleküle verschoben, bei niederen Temperaturen sind viel mehr polymere Moleküle vorhanden als bei den hohen. Bei schneller Abkühlung wird sich also aus hocherhitzten Dämpfen wesentlich die einfachere, aus kühleren die polymere Form niederschlagen. Natürlich spielt dabei auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im Dampfe eine Rolle.

Der Übergang aus dem weißen in den roten Phosphor ist mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung verbunden. Sie beträgt nach den Messungen von Giran für 31 Gramm 3,7 bis 4,22 Cal.

Die spezifische Wärme des roten Phosphors fand Regnault zwischen 15 und 98° zu 0,1698, sie ist also kleiner als die des weißen, wie zu erwarten ist.

Von technischer Seite ist behauptet worden, daß roter Phosphor durch Erschütterungen, wie sie z. B. beim Eisenbahntransport vorkommen, zum Teil in gelben verwandelt wird. Die Erklärung hierfür sollte in lokalen Erhitzungen durch Reibung zu suchen sein, welche den roten Phosphor spurenweise in Dampfform überführen, so daß sich dann bei rascher Abkühlung die giftige Modifikation kondensieren kann. A. Siemens hat jedoch durch eine genaue Untersuchung dieser für die Praxis äußerst wichtigen Frage gezeigt, daß selbst nach intensivem Schütteln mit Glasperlen und Granaten nie in einem vorher von gelbem Phosphor freien Präparate dieser nachzuweisen ist, daß vielmehr nur eine feinere Verteilung des roten Phosphors erreicht wird, welche eine etwas höhere Löslichkeit, hellere Farbe und allgemein größere Reaktionsfähigkeit des Stoffes bedingt.

Kolloidaler Phosphor. Von The Svedberg ist ein Organosol des Phosphors durch elektrische Zerstäubung so gewonnen worden, daß amorpher Phosphor in Pulverform in eine zwischen Aluminiumelektroden oder Isobutylalkohol verlaufende Funkenstrecke gebracht wurde. Obgleich Phosphor in geringem Maße in Isobutylalkohol löslich ist, entsteht doch ein im durchfallenden Lichte schwach gelbliches, im reflektierten fleischrotes Sol, welches deutlich den Tyndalleffekt erkennen läßt.

Ein Sol des roten Phosphors kann man sehr schön beobachten, wenn man den weißen Phosphor mit Bromphosphor im zugeschmolzenen Rohre kürzere Zeit auf etwa 150° erhitzt. Die Lösung färbt sich zunächst intensiv gelb, ist aber völlig durchsichtig, sie verdankt ihre gelbe Färbung kolloidal gelöstem Phosphor, der sich bei weiterem Erwärmen als hellrotes Gel absetzt.

Lottermoser.

Analytisches. Zum Nachweis des weißen Phosphors benutzt man gewöhnlich die Mitscherlichsche Probe. Man verflüchtigt den weißen Phosphor mit Wasserdämpfen und kondensiert diese durch einen Kühler. Im Dunklen gewahrt man dann im Kühlrohr an der Stelle, wo der Phosphordampf mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt, eine helleuchtende Zone. Das Destillat riecht stark nach Phosphor und reduziert eine zugegebene ammoniakalische Silberlösung. Das Leuchten tritt schon bei Anwesenheit sehr kleiner Mengen auf, die Menge, welche in dem Köpfchen eines einzigen Phosphorzündholzes enthalten ist, gibt eine deutliche Leuchtreaktion.

Da die gleiche Reaktion auch bei dem Phosphorsesquisulfid P_4S_3 auftritt und da es häufig darauf ankommt, weißen Phosphor neben P_4S_3 nachzuweisen, so hat man noch andere Methoden zum Nachweis des giftigen weißen Phosphors ausgearbeitet. Eine, welche eine sichere Entscheidung zwischen den beiden einander so ähnlichen Substanzen gestattet, gründet sich darauf, daß Luft, welche bei 30° über weißen Phosphor gestrichen ist, ein Elektroskop zur Entladung bringt, während sie das nicht tut, wenn sie unter den gleichen Umständen über Sesquisulfid gegangen ist (Schenck und Scharff). Eine kolorimetrische Methode, die auf der Reduktion von Silber oder Quecksilbersalzen durch Phosphor in Benzollösung beruht, ist von A. Siemens ausgearbeitet worden.

Wenn man den Phosphor in seinen Verbindungen bestimmen will, so führt man ihn, falls es nötig ist, durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Brom und Wasser in Phosphorsäure über.

Sind Schwermetalle oder Metalle der Erdalkaligruppe nicht zugegen, so neutralisiert man die Lösung mit Ammoniak und fügt Magnesiamixtur zu

und läßt längere Zeit stehen, während der sich dann die charakteristische und schwerlösliche Verbindung Ammoniummagnesiumphosphat $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ ausscheidet, die man filtriert, durch vorsichtiges Glühen in Magnesiumpyrophosphat überführt und wägt.

Bei Gegenwart der obengenannten Metalle versetzt man mit Salpetersäure und gibt eine salpetersaure Lösung von Amoniummolybdat zu. Es scheidet sich dann ein gelber kristallinischer Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammoniak ab, der sich in Ammoniak auflöst. Auch aus dieser Lösung läßt sich durch Magnesiamixtur die Phosphorsäure in der Form des Ammoniummagnesiumphosphats zur Abscheidung bringen.

Auch durch Behandeln mit Salpetersäure und Zinngranalien läßt sich eine Trennung der Phosphorsäure von den Metallen herbeiführen. Die Phosphorsäure bildet mit der Metazinnsäure eine schwerlösliche Phosphorzinnsäure, die filtriert und in einer Platinschale durch eine kleine Menge sehr konzentrierter Kalilauge zerlegt wird. Nach dem vorsichtigen Ansäuern wird das Zinn durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff entfernt und die Phosphorsäure wieder in das schwerlösliche Ammoniummagnesiumphosphat überführt.

Für die gewichtsanalytische Bestimmung kommt lediglich das Ammoniummagnesiumphosphat bezw. das Magnesiumpyrophosphat in Betracht.

Auf die vielen speziellen Modifikationen der Phosphorsäurebestimmung kann an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Es ist nur noch zu erwähnen, daß sich Phosphate auch maßanalytisch bestimmen lassen. Aus den essigsauren Lösungen der Alkali- und Erdalkaliphosphate wird die Phosphorsäure durch eine gestellte Lösung von Uranylacetat in schwerlösliches Uranylphosphat übergeführt. Das Ende der Reaktion erkennt man durch Tüpfeln mit Ferrocyankalium, welches mit Uranlösung einen braunroten Niederschlag gibt.

Der Phosphor im gebundenen Zustande.

Von den Eigenschaften des gebundenen Phosphors seien zunächst die additiven erwähnt. Das Atomgewicht ist 31,025; hieraus ergibt das spezifische Gewicht das Atomvolumen zu 17,0.

Das Atomvolumen des Phosphors in seinen Verbindungen ist eine nahezu konstante Größe. Dabei ist es ziemlich gleichgültig, ob das Phosphoratom mit drei oder mit fünf Valenzen fungiert, wie sich aus der folgenden Tabelle entnehmen läßt.

Kopp fand das Molekularvolumen von

PCl_3 93,9, daraus folgt das Atomvolumen 25,2
PBr_3 108,6, „ „ „ „ 25,2.

Als Mittel aus seinen Untersuchungen gibt Thorpe den Wert 25,3 an. Er hat eine größere Reihe von Verbindungen untersucht, die Resultate sind im folgenden zusammengestellt.

Verbindung	PCl_3	PBr_3	$POCl_3$	$PSCl_3$	$POBrCl_2$	$PCl_2C_2H_5$
Atomvol. d. Phosphors	25,2	24,0	25,5	25,4	26,1	25,9

Eine weit größere Abhängigkeit von konstitutionellen Einflüssen zeigt die Atomrefraktion.

Nach Haagen zeigt Phosphortrichlorid für die H-Linie α folgende Werte, welche nach der n-Formel berechnet sind. Unter A steht der mit der Cauchyschen dispersionsfreien Brechungskonstanten ermittelte Wert.

	für α	A
Molekularrefraktion des PCl_3	44,30	43,19
Atomrefraktion des P	14,93	14,60

Das Brechungsvermögen des Phosphors für die Na-Linie D zeigt nach Untersuchungen von Zecchini folgende Tabelle; die Werte sind sowohl nach der n-Formel als nach der n^2-Formel berechnet worden:

Atomrefraktion des Phosphors für die Linie D.

Stoff	n-Formel	n^2-Formel
Phosphor, fest (n. Gladstone)	18,68	—
„ flüssig „ „	18,89	—
„ fest-flüssig ([Mittel] Damien)	18,68	9,10
PH_3 gasförmig	13,75	8,63
„ flüssig	13,75	7,81
$P(C_2H_5)_3$	17,24	9,47
$P(C_2H_5)_4J$	18,24	10,29
PCl_3	14,89	8,32
PCl_5	16,65	8,81
$POCl_3$, O doppelt gebunden .	8,92	4,97
„ O einfach gebunden .	9,60	5,73
$PSCl_3$	13,95	7,47
PBr_3	20,01	9,72
P_2J_4	24,12	9,72
P_4O_6	9,71	5,33

In den Salzen der phosphorigen Säure, der Ortho-, Pyro- und Metaphosphorsäure ist das Brechungsvermögen des Phosphors sehr klein. Es beträgt z. B. für Phosphorsäure 4 (n-Formel) bezw. 2 (n^2-Formel).

Die Atomrefraktion des Phosphors variiert also sehr stark, seine Wertigkeit scheint jedoch für die Größe ohne Bedeutung zu sein, wie es ähnlich bei dem Atomvolumen der Fall ist.

Was nun den Einfluß des Phosphors auf die übrigen Eigenschaften der Verbindungen anbetrifft, so ist derselbe wohl am besten zu erkennen, wenn man den Derivaten analoge gegenüberstellt, in denen der Phosphor durch andere Elemente vertreten ist. Vergleichen wir zunächst die Wasserstoffverbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe, Stickstoff, Arsen, Antimon, miteinander, so fällt uns auf, daß sie sich bezüglich ihrer Fähigkeit, Halogenwasserstoffe zu addieren, mit ihnen Salze zu bilden, in eine Reihe ordnen lassen. Die basischen Eigenschaften sind am größten beim Ammoniak, nicht mehr nachweisbar sind sie beim Arsen- und Antimonwasserstoff, beim Phosphor weist die Existenz und das Verhalten der Phosphoniumsalze deutlich auf einen schwach basischen Charakter hin. Ausgeprägter ist er in den Alkylverbindungen. Was die Stärke anbetrifft, so verändert der Phosphor aber seine Stellung zu den übrigen benachbarten Elementen der Gruppe nicht.

In den sauren Verbindungen ist der Einfluß gerade umgekehrt. Die stärkste Säure aus dieser Gruppe ist die Salpetersäure, die Phosphorsäure ist

nur eine mittelstarke Säure und noch schwächer sind die Arsen- und Antimonsäure.

Ähnliche Beziehungen finden sich in den übrigen Verbindungsreihen wieder. Sie gelten nicht nur für chemische, sondern auch für physikalische Eigenschaften, z. B. für die Schmelz- und Siedepunkte. Einige Beispiele sind im folgenden zusammengestellt:

	Schmelzp.	Siedep.		Schmelzp.	Siedep.
PCl_3	—112°	76,7°	PBr_3	flüssig	175,3°
$AsCl_3$	— 18°	132°	$AsBr_3$	20—25°	220°
$SbCl_3$	73,2°	223°	$SbBr_3$	90—94°	275°

Zwischen Phosphor- und Arsenverbindungen bestehen in vielen Fällen Gleichheit der Kristallformen. Viele Salze der Phosphor- und Arsensäure sind isomorph. Die Isomorphie ist ja von E. Mitscherlich zuerst an den primären Salzen der Phosphor- und Arsensäure genauer studiert worden.

Phosphorwasserstoffe. Der Phosphor verbindet sich in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff. Man kennt die drei Phosphorwasserstoffe PH_3, P_2H_4 und $P_{12}H_6$. Eine Vereinigung der Elemente auf direktem Wege ist nicht möglich; man muß, um zu ihnen zu gelangen, einen Umweg einschlagen. Alle drei entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium. Der Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ scheidet sich bei dieser Gelegenheit fest aus, die beiden anderen entweichen als Gase; dieses Gasgemisch entzündet sich an der Luft. Die Selbstentzündlichkeit wird verursacht durch P_2H_4. Er ist im reinen Zustande flüssig, während der dritte PH_3 ein Gas ist.

Während PH_3 sich mit den Halogenwasserstoffsäuren zu eigenartigen salzartigen Verbindungen vereinigt, also basische Eigenschaften bekundet, ist der feste Phosphorwasserstoff eine schwache Säure, welche schwarze, in Lösung dunkelrot gefärbte Salze bildet. Wir haben hier ein Beispiel für die regelmäßige Erscheinung, daß bei den Wasserstoffverbindungen der Metalloide mit Zunahme der Zahl der Metalloidatome der saure Charakter verstärkt wird, ein Beleg für die Richtigkeit der Anschauungen von Abegg und Bodländer.

Phosphorwasserstoff oder Phosphin PH_3 ist das Hauptprodukt bei der Einwirkung von Wasser auf die Phosphide der Alkalien und alkalischen Erden. Er bildet sich ferner beim Kochen von Phosphor mit Alkalilaugen, Barium- und Calciumhydroxyd neben den Salzen der unterphosphorigen Säure. Der der Einwirkung des Chlors auf Alkalien analoge Vorgang spielt sich in der Hauptsache nach folgender Gleichung ab, indem die P-Atome teils positive, teils negative Rolle übernehmen:

$$4P + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2.$$

Nach dieser Methode ist das Gas am leichtesten zu erhalten. Es gibt noch eine ganze Reihe verschiedener Bildungsweisen, so z. B. bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Phosphide der Schwermetalle, z. B. auf Kupferphosphid. Hier werden die Schwermetalle zu Cyankomplexen verbraucht und das Kaliumphosphid verfällt sofort der Hydrolyse wie oben.

Prinzipiell verschieden von diesen Entstehungsweisen ist die Bildung bei der Reduktion von unterphosphoriger oder phosphoriger Säure durch naszierenden Wasserstoff und ebenso beim Erhitzen dieser sauerstoffärmeren Säuren. Sie zerfallen in eine niedrigere und eine höhere Oxydationsstufe: Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Die meisten dieser Reaktionen liefern das Gas nicht rein, es enthält fast stets etwas von dem selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff P_2H_4. Von diesem ist das Gas durch Waschen mit konzentrierter Salzsäure leicht zu befreien. Die Trennung vom Wasserstoff, welcher ebenfalls meist als Begleiter auftritt, ist aber kaum durchführbar.

Will man ganz reines Phosphin haben, so muß man Jodphosphonium durch Alkali hydrolytisch zerlegen.

$$PH_4J + KOH = PH_3 + KJ + H_2O.$$

Ein ziemlich reines, nicht selbstentzündliches Präparat soll auch bei der Einwirkung von Wasser auf Aluminiumphosphid entstehen.

Das Phosphingas ist farblos und von äußerst widerwärtigem Geruch, welcher stark an den Geruch faulender Fische erinnert.

Ein Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,52058 g. Seine Dampfdichte auf Luft = 1 bezogen, ist darnach 1,17595, das Gewicht von 1 Mol = 22,4 × 1,522058 = 33,6, sehr nahe entsprechend PH_3.

Der Brechungsexponent für weißes Lichtist 1,000789 gegen den leeren Raum.

Phosphorwasserstoffgas löst sich in Wasser etwas auf. Ein Volumen Wasser absorbiert 0,1122 Volumina des Gases. Die Temperatur ist nicht angegeben. Nach einer anderen Angabe wird ein Volumen Phosphin von 5 Raumteilen Wasser absorbiert. Erheblich geringer ist die Löslichkeit in gesättigter Kochsalzlösung, es sind davon 30 Raumteile nötig, um ein Volumen aufzunehmen. Das Wasser nimmt den Geruch des Gases an und schmeckt fade und widerlich bitter.

In Alkohol, Äther und fetten Ölen wird ebenfalls eine kleine Menge gelöst.

Frisch geglühte Holzkohle (1 Teil) absorbiert von 500 Raumteilen des Gases 10. Selbstentzündlichem Gase wird durch Behandeln mit Holzkohle die Entzündlichkeit genommen.

Durch starke Abkühlung und hohe Drucke hat Olszewski das Phosphin in den flüssigen und in den festen Zustand übergeführt.

Die Dampfdrucke des verflüssigten Phosphorwasserstoffs sind von Mc. Intosh und Steele bestimmt worden; sie fanden folgende Werte:

Temp.: . . .	—105,9	—101,2	—97,7	—93,1	—86,6	—86,2
Tension in mm:	237	319	393	498	719	760

Das flüssige Phosphin ist farblos und leicht beweglich, seine Dichte beim Siedepunkt ist 0,744. Aus den Bestimmungen der molekularen Oberflächenenergie geht hervor, daß es etwas assoziiert ist, der Assoziationsfaktor beträgt 1,4.

Die Flüssigkeit besitzt nicht die Fähigkeit, gelöste Salze elektrolytisch zu dissoziieren.

Ihre Brechungsexponenten haben

für Natronlicht bei 17,5° den Wert 1,317
„ weißes Licht „ 11° „ „ 1,323.

Der Schmelzpunkt liegt bei —133°.

Bei höheren Temperaturen zerfällt das Gas in seine Komponenten. Läßt man in einem Glasrohr den elektrischen Funken durch das Gas schlagen, so setzt sich an den Wänden des Gefäßes roter Phosphor ab und das Gasvolumen vergrößert sich auf das 1½fache. In ähnlicher Weise wirkt eine auf elektrischem Wege zum Glühen gebrachte Spirale. Man kann von diesem Verhalten bei der Analyse des Gases Gebrauch machen.

Bei den hohen Temperaturen ist eine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit unmöglich. Sie läßt sich aber, wie van't Hoff gezeigt hat, zwischen 300° und 500° bestimmen.

Mit Hilfe eines Luftthermometers sind die Versuche ausgeführt und der Grad der Zersetzung aus der Druckzunahme bei konstant gehaltenem Gasvolumen ermittelt worden.

In der folgenden Tabelle sind die bei 440° gefundenen Daten zusammengestellt:

Temperatur	Dauer des Versuchs in Stunden	Druck in mm	Geschwindigkeitskonstante für eine	
			monomolekulare Reaktion	tetramolekulare Reaktion
440°	0	758,01	—	—
	4	769,34	0,00759	0,055
	9	781,46	0,00709	0,055
	14	795,57	0,00746	0,060
	24	819,16	0,00732	0,066
	35,9	843,71	0,00713	0,073
	46,3	865,22	0,00718	0,085

Den Vorgang der Zersetzung des Phosphorwasserstoffgases pflegt man häufig durch die Gleichung

$$4PH_3 = P_4 + 6H_2$$

zum Ausdruck zu bringen. Statt der hiernach zu erwartenden tetramolekularen Reaktion scheint die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit, wie die Tabelle zeigt, vielmehr auf eine monomolekulare Reaktion hinzuweisen.

Man darf jedoch aus diesem Umstande keinen Schluß auf den Reaktionsmechanismus machen. Die Zersetzung gehört zu den Vorgängen, bei welchen ein fester Stoff zur Abscheidung gelangt. Deren Geschwindigkeit wird häufig, wie vielfache Erfahrungen gezeigt haben, durch Diffusionsvorgänge stark beeinflußt.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist unabhängig von der Gegenwart kleiner Feuchtigkeitsmengen, wird aber in hohem Maße beeinflußt durch die Beschaffenheit der Gefäßwände, ein Umstand, der bei Gasreaktionen stets zu beobachten ist.

Die Abhängigkeit von der Temperatur zeigt die folgende Tabelle, k ist die Geschwindigkeitskonstante.

Temperatur	k beob.	k ber.
310°	0,00048	(0,00048)
367°	0,0015	0,0014
446°	0,0057	0,0057
512°	0,0186	(0,0186)

Die beobachteten Werte schließen sich gut den aus der Gleichung

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{A + B \cdot T}{T^2}$$

berechneten an.

Die Bildungswärme des Gases aus den Elementen hat nach Ogier folgenden Wert

$$P\,(\text{fest}) + 3H = PH_3 + 11{,}6 \text{ Cal.}$$

An der Luft bezw. in Sauerstoff verbrennt das Gas mit glänzender Lichterscheinung zu Phosphorsäure. Läßt man einzelne Blasen von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff durch Wasser an die Luft treten, so erheben sich beim Verbrennen weiße Ringe von Phosphorsäurerauch in die Luft.

Nicht selbstentzündliches, von dem flüssigen Phosphorwasserstoff befreites Phosphin kann man ziemlich hoch erhitzen, ehe es sich entzündet. Die Entzündungstemperatur liegt bei 149°. Wesentlich niedriger ist sie, wenn man dem Gase kleine Mengen von P_2H_4 beimengt, schon 0,2 Volumprozent dieses Stoffes genügen, um es bei Zimmertemperatur selbstentzündlich zu machen. In ähnlicher Weise beschleunigend auf die Reaktion zwischen Sauerstoff und Phosphorwasserstoff wirkt ein kleiner Zusatz von Stickstofftrioxyd.

Wenn das Phosphin absolut trocken, z. B. mit Phosphorsäureanhydrid, behandelt ist, so entzündet es sich zuweilen spontan an der Luft; die dabei auftretenden Erscheinungen sind ähnlich, wie bei der Anwesenheit von P_2H_4. Feuchtigkeit verhindert die Entzündung.

Gemische von Sauerstoff bezw. Luft mit Phosphorwasserstoff explodieren häufig nach längerer Zeit von selbst. Die langsame Verbrennung, welche weiter unten besprochen werden soll, gibt Veranlassung zur Entstehung stark hygroskopischer Stoffe, welche das zurückbleibende Gas trocknen und so selbstentzündlich machen.

Die Produkte der schnellen Verbrennung sind Phosphorsäure und Wasser. Wird ein kalter Körper in die Phosphorwasserstoffflamme gehalten, so scheidet sich auf ihm, eine Folge der unvollständigen Verbrennung, roter Phosphor ab. Die Abscheidung dieses Stoffes kann man auch beobachten, wenn Phosphorwasserstoff aus einem Reagenzglas oder einem engen Zylinder herausbrennt.

Außer der schnellen Verbrennung kennen wir noch eine andere, welche je nach den Umständen verschiedene Oxydationsprodukte liefert.

Während ein Gemisch von Sauerstoff und Phosphorwasserstoffgas unter Atmosphärendruck nur sehr langsam reagiert, tritt Entzündung ein, sobald man den Druck vermindert. Diese Tatsache ist schon im Jahre 1817 von Labillardière beschrieben worden. Es gibt in ähnlicher Weise wie für den weißen Phosphor auch eine Oxydationsgrenze für Phosphorwasserstoff. Der Labilladièresche Versuch soll nach den Angaben von Dumas besonders leicht gelingen, wenn man das Verhältnis der Gase $2PH_3 : 1O_2$ wählt.

Auch bei höheren Drucken kann das Gemisch explodieren, es ist sehr empfindlich gegen die Bewegungen des absperrenden Quecksilbers.

Die Verbrennung unter vermindertem Druck liefert verschiedene Produkte, je nach dem Verhältnisse, in welchem Sauerstoff und Phosphorwasserstoff zueinander stehen. Die beiden Richtungen, in denen die Reaktion verlaufen kann, werden durch die Gleichungen angegeben (van't Hoff)

$$1.\ 2PH_3 + 3O_2 = 2H_3PO_3$$

$$2.\ PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2.$$

Die Bildung von phosphoriger Säure erzielt man, wenn man die beiden Gase in dem durch die Gleichung gegebenen Verhältnis möglichst trocken, bei geeigneter Verdünnung zusammentreten läßt. Die Reaktion ist von einem dumpfen Knall und vom Auftreten einer blendenden Lichterscheinung begleitet.

Unter Bildung von Wasserstoff und metaphosphoriger Säure verläuft die Einwirkung, wenn man gleiche Volumina der Gase langsam ineinander hinein-

diffundieren läßt, am besten bei einem Druck von nur 25 mm. Dabei bedeckt sich die Wandung des Gefäßes mit glänzenden federförmigen Kristallen von metaphosphoriger Säure. Bei höherem Druck erhält man gelbe bis braune Massen ohne konstante Zusammensetzung.

In der Dunkelkammer beobachtet man bei dieser Versuchsanordnung eine grünblaue intermittierende Lichterscheinung, welche bei Tageslicht nicht wahrzunehmen ist. Die Reaktion macht sich am Tage nur bemerkbar durch eine Nebelbildung.

Bei der Explosion von Phosphorwasserstoff mit Sauerstoff unter vermindertem Druck laufen beide Reaktionen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit nebeneinander her, so daß man dafür die Reaktionsgleichung aufstellen kann:

$$4PH_3 + 5O_2 = 2HPO_2 + 2H_3PO_3 + 2H_2.$$

Die Explosionsgrenze ist verschieden bei feuchten und bei trocknen Gemischen. Bei trocknen Gasen liegt die obere Grenze für eine Temperatur von 10° bei einem Sauerstoffdrucke von 0,1 Atmosphäre.

Bei feuchten Gemischen existiert außer dieser oberen Grenze noch eine untere, da bei großer Verdünnung die Reaktion durch Wasserdampf wesentlich gehemmt wird.

Für ein Gemisch von 0,5 cm³ Sauerstoff und wechselnde Mengen Phosphin erhielt van't Hoff folgende Werte für den Explosionsdruck.

PH_3	O_2	Explosionsdruck des PH_3	Explosionsdruck des O_2
0,5 cm³	0,5 cm³	0,1 Atm.	0,1 Atm.
1 "	"	0,19 "	0,096 "
1,5 "	"	0,28 "	0,092 "
2 "	"	0,38 "	0,095 "
2,5 "	"	0,38 "	0,075 "
3 "	"	0,27 "	0,045 "
3,5 "	"	0,41 "	0,059 "
6 "	"	0,62 "	0,052 "

Es variiert also die Explosionsgrenze nur wenig mit der Menge des Phosphorwasserstoffgases.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich die Grenze nach oben. Bei 50° liegt sie bei einem Sauerstoffdruck von 180 mm.

Da durch die Verdünnung die Geschwindigkeit einer Reaktion niemals erhöht werden kann, so kann man auch den Grund für die Existenz einer Explosionsgrenze nicht in diesem Umstand suchen. Für diese merkwürdige Erscheinung bestehen vielleicht ähnliche Ursachen, wie wir sie bei der langsamen Verbrennung des weißen Phosphors kennen gelernt haben.

Durch andere wasserstoffentziehende Mittel wird der Phosphorwasserstoff zersetzt, in Chlor entzündet er sich und brennt mit glänzendem weißen Lichte. Durch Chlorwasser und unterchlorige Säure wird er ebenfalls oxydiert. Die Einwirkung von Brom gibt Phosphor und Bromwasserstoff, die von Jod Phosphordijodid, Jodwasserstoff und Wasserstoff, in höheren Temperaturen Phosphordijodid und Jodphosphonium. Mit Schwefel entsteht Schwefelwasserstoff und Schwefelphosphor.

Aus den Salzlösungen verschiedener Metalle fällt der Phosphorwasserstoff entweder die freien Metalle oder auch Metallphosphide. Letzteres spricht für

ein, wenn auch nur spurenhaftes Vorhandensein von P-Anionen, die, wie zu erwarten, äußerst schwach elektroaffin sind.

Der Phosphorwasserstoff ist befähigt, sich an Chloride zu addieren und mit ihnen komplexe Verbindungen zu bilden. Lösungen von Kupferchlorürwasserstoff oder Kupferchlorürchlorkalium absorbieren reichliche Mengen von Phosphorwasserstoff; es bildet sich dabei eine Verbindung von der Zusammensetzung $CuCl(PH_3)$, welche in farblosen Nadeln kristallisiert und beim gelinden Erwärmen das Gas wieder verliert. In analoger Weise reagiert auch Kupferjodür. Diese komplexen Verbindungen sind vollkommene Analoga zu den Ammoniakverbindungen der Silberhalogenide.

Phosphorwasserstoff ist sehr giftig und seine Wirkung auf den Organismus scheint ähnliche Gründe zu haben wie die des elementaren Phosphors. Merkwürdig ist, daß auch der Phosphorwasserstoff die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch kolloidale Platinlösungen zu hindern vermag und zwar noch in einer Konzentration von 0,00024 PH_3 zu 0,0001 Pt pro Liter (Bredig). Auch die Wirkung des Platinschwamms auf die Bildung von Wasser aus Knallgas wird nach den Beobachtungen Faradays ganz wesentlich herabgesetzt.

Einer besonderen Besprechung bedürfen die Produkte, welche durch Addition von Halogenwasserstoffen an Phosphorwasserstoff entstehen, die sog. Phosphoniumverbindungen.

Phosphoniumverbindungen. In den Additionsprodukten der Halogenwasserstoffe an Phosphin, den Phosphoniumverbindungen, tritt die Ähnlichkeit des Phosphins mit dem Ammoniak zutage, welches ebenfalls zur Bildung solcher Additionsprodukte fähig ist. Die Zusammensetzung der Phosphonium- und der Ammoniumhalogenide ist eine ganz analoge. Der Formel NH_4R der Ammoniumsalze entspricht die Formel PH_4R. Den Rest PH_4 nennt man Phosphonium.

Die Phosphoniumverbindungen ähneln in vielfacher Beziehung den Ammoniumverbindungen. Beim Verdampfen erleiden sie wie diese eine Dissoziation, der Dampf zerfällt in Phosphorwasserstoff und Halogenwasserstoff. Das Gleichgewicht liegt aber weit mehr zugunsten der Dissoziationsprodukte als bei den entsprechenden Ammoniumverbindungen. In den (stark hydrolysierten) Lösungen ist das durch Addition von $H^\cdot$ an PH_3 entstandene Kation $PH_4^\cdot$, Phosphonium, anzunehmen.

In Abwesenheit von hohen $H^\cdot$-Konzentrationen geht die Dissoziation $PH_4^\cdot \rightleftarrows PH_3 + H^\cdot$ so weit, daß PH_3 gasförmig entweicht. Durch hochkonzentrierte Halogenwasserstoffsäure entsteht aber genügend $PH_4^\cdot$, so daß sich z. B. Bromphosphonium durch Einleiten von Phosphorwasserstoff in konzentrierte Bromwasserstoffsäure darstellen läßt. Offenbar nimmt das Löslichkeitsprodukt vom Chlorid zum Jodid ab, so daß bei gleicher Konzentration der unhydrolysierten Verbindung bei dem höheren Haloid schon die Sättigung überschritten wird und daher Abscheidung erfolgt.

Die Tendenz der verschiedenen Halogenwasserstoffe zur Bildung der Phosphoniumverbindungen würde sich quantitativ durch ihre Dissoziationstension sowie durch die Dissoziationskonstante im Dampfe ausdrücken lassen. Vergleichbare Messungen darüber liegen aber nicht vor.

Die geringste Neigung zur Bildung einer Phosphoniumverbindung hat offenbar der Chlorwasserstoff, welcher sich nur unter starken Drucken mit Phosphorwasserstoff vereinigt, größer schon ist sie beim Bromwasserstoff, die

beständigste Verbindung ist das Jodphosphonium. Die Vereinigung der Komponenten erfolgt unter Wärmeentwicklung, die Wärmetönung ist aber trotz der großen Differenzen in der freien Energie des Bildungsvorganges für die verschiedenen Halogenwasserstoffe nicht sehr erheblich voneinander verschieden.

Die gegenseitigen Beziehungen des Chlor-, Brom- und Jodphosphoniums sind in der Tabelle zusammengestellt:

Siedepunkte.

Verbindung	bei 1 Atm.	2 Atm.	20 Atm.
Chlorid	—30 bis —35°	—10°	+14°
Bromid	+30°	—	—
Jodid	+80°	—	—

Bildungswärmen.

Verbindung	Bildungswärmen	Bildung aus den Elementen (Ogier)
Bromid	$PH_3 + HBr = PH_4Br + 23$ Cal	P fest + Br $\begin{cases} \text{Gas} \\ \text{(flüss.)} \end{cases}$ + 4H = PH_4Br (fest) + $\begin{cases} 40{,}3 \text{ Cal.} \\ 44{,}1 \text{ Cal.} \end{cases}$
Jodid	$PH_3 + HJ = PH_4J + 24{,}2$ Cal	P fest + J $\begin{cases} \text{Gas} \\ \text{(fest)} \end{cases}$ + 4H = PH_4J (fest) + $\begin{cases} 28{,}1 \text{ Cal.} \\ 29{,}5 \text{ Cal.} \end{cases}$

Die Dissoziation nimmt mit steigender Temperatur zu, da sie unter Wärmeabsorption erfolgt.

Die wichtigste von den Phosphoniumverbindungen ist das von Labillardière entdeckte Phosphoniumjodid. Es bildet sich in fester Form aus seinen Komponenten schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Atmosphärendruck.

Zweckmäßiger benutzt man zu seiner Darstellung die Vorschrift von Baeyer oder A. W. Hofmann. In beiden Fällen wird es dargestellt durch Einwirkung von Wasser auf Jodphosphor. In eine Lösung von 100 Teilen Phosphor in Schwefelkohlenstoff werden 175 g Jod eingetragen. Zu dem vom Lösungsmittel befreiten Jodphosphor werden dann 100 g Wasser getropft. Durch Erwärmen läßt sich das entstandene Jodphosphonium in ein weites Rohr sublimieren.

Das reine Jodphosphonium ist eine weiße kristallinische Masse, welche bei vorsichtiger Sublimation in sehr schönen wasserhellen und gut ausgebildeten Kristallen auftritt. Über die Kristallform gehen die Ansichten etwas auseinander, Labillardière und Gay-Lussac beschreiben sie als regulär, als Würfel, während Rose sie als quadratische Säulen mit abgestumpften Ecken und Kanten anspricht.

Der Stoff sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, bei ca. 80° mit 1 Atm. Dampfdruck. Der Schmelzpunkt liegt also oberhalb des Sublimationspunktes.

Das analog zusammengesetzte Bromphosphonium bildet sich außer durch direkte Vereinigung der Gase auch beim Einleiten von Phosphorwasserstoffgas in eine kalt gesättigte Lösung von Bromwasserstoff. Das Phosphoniumbromid bildet ebenfalls farblose Würfel. Bei ca. +30° haben

sie einen Dampfdruck von 1 Atm. Die Dampfdichte (1,906, für $PH_3 + HBr$ ber. 1,986) entspricht vollständigem Zerfall in die Komponenten.

Festes Chlorphosphonium existiert bei gewöhnlicher Temperatur nur unter starkem Druck (vergl. Tabelle). Die Verbindung bildet kleine glänzende Kristalle und schmilzt bei 28,5°. Der kritische Punkt der Schmelze liegt nach Briner bei 49,1° und 72,7 Atm. Der Sublimationsdruck wird bei —28° 1 Atm., der Siedepunkt liegt also etwa um 56° tiefer als der Schmelzpunkt.

Nach Tammann sind die Dampfdrucke des festen Stoffes in mm Hg:

	—80°	—70°	—60°	—50°	—45°	—40°	—30°	—25°	—20°	—15°
weiße Masse	7,8	18,0	50,4	122,4	196,0	284	603	943	1260	1924
Kristalle	9,6	20,2	62,0	140,4	186,4					

Bei Erwärmung über —41° wandelt sich die bei tieferen Temperaturen entstandene Masse in diamantglänzende Kristalle um, die als labile Form unter diese Umwandlungstemperatur abgekühlt werden können und höhere Dampfdrucke als die stabile Form zeigen. Bei Temperaturen über 0° ist

Dampfdruck der Kristalle				Dampfdruck der Schmelze			
0°	10°	20°	28,5°	28,5°	30°	40°	49,5°
8,7	13,6	25,2	47,3 kg/cm²	47,3	48,8	58,5	72,4 kg/cm²

Schmelzdrucke der Kristalle					
28,5°	44,2°	50°	57,9°	81°	102,4°
47,3	550	krit. Punkt	1050	2050	3050 kg/cm²

Seine Volumänderung Δv beim Schmelzen ist extrem groß, nämlich für 1 g:

	40°	50°	60°
$\Delta v =$	0,73	0,63	0,58 cm³.

Hieraus und aus dem Druckkoeffizienten des Schmelzpunktes berechnet sich die Schmelzwärme zu ca. 180 cal pro 1 g, also über das Doppelte von der des Wassers. Die starken Änderungen in Volum und Energieinhalt bei den Aggregatzustandsänderungen stehen offenbar mit der Änderung des Molekularzustandes in Zusammenhang.

Die Verdampfung ist mit praktisch vollständiger Dissoziation verbunden, denn die Kompressibilität eines Gemisches von PH_3 und HCl setzt sich additiv aus der der Komponenten zusammen (Briner).

Phosphoniumhydroxyd soll nach Cailletet bei +2,2° unter 2,7 Atm., bei 20° unter 15,1 Atm. PH_3-Druck mit Wasser als weißer kristallinischer Körper entstehen; bei 28° soll sein kritischer Druck liegen.

Phosphoniumsulfat scheidet sich in weißen zerfließlichen Kristallen aus der sirupdicken Lösung von PH_3 in —20° bis —25° kalter H_2SO_4 ab. Es verhält sich gegen Wasser, wie die übrigen PH_4-Salze und ist vermutlich $(PH_4)_2SO_4$. Bei gewöhnlicher Temperatur wirkt PH_3 in H_2SO_4-Lösung reduzierend auf sein Lösungsmittel.

Flüssiger Phosphorwasserstoff P_2H_4. Bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphorcalcium entwickelt sich Phosphorwasserstoff, welcher in hohem Maße selbstentzündlich ist. Diese Eigenschaft verdankt er einem Stoffe, den zuerst Thénard 1845 entdeckte.

Er und A. W. Hofmann kondensierten ihn aus dem Gasgemisch durch Kältemischungen. Gattermann und Haußknecht haben ihn später in größeren Mengen erhalten und die Eigenschaften studiert.

Der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Wände des Gefäßes nicht benetzt. Ihre Dichte ist nur wenig größer als die des Wassers. Bei 12° wurde sie zu 1,007, bei 16° zu 1,016 bestimmt. Sie besäße hiernach einen negativen Ausdehnungskoeffizienten.

Der Siedepunkt bei 735 mm ist 57—58°. Die Erwärmung muß ganz vorsichtig geschehen, beim plötzlichen Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Verbindung enthält 6,10 Proz. Wasserstoff, die übrigen 93,9 Proz. sind Phosphor. Die einfachste Formel ist daher PH_2. Wahrscheinlich ist aber die Formel zu verdoppeln und die Verbindung ist ein Analogon des Hydrazins.

Beim Aufbewahren erfolgt allmähliche Zersetzung in gasförmigen Phosphorwasserstoff PH_3 und festen $P_{12}H_6$. Im Licht geht der Zerfall sehr schnell vor sich. Aus 100 Gewichtsteilen flüssigem bilden sich 38,33 Proz. fester und 61,67 Proz. gasförmiger Phosphorwasserstoff. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung

$$5PH_2 = 3PH_3 + P_2H.$$

Bei der Zersetzung am Licht scheint eigentümlicherweise der Zerfall nur an der Oberfläche der Flüssigkeit stattzufinden, da Gasblasen während der Reaktion nicht zu beobachten sind.

Auch durch konzentrierte Salzsäure wird eine Zerlegung im gleichen Sinne bewirkt.

An der Luft entzündet sich die Flüssigkeit sofort und verbrennt mit glänzender Phosphorflamme.

Fester Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ bildet sich bei der Zerlegung des flüssigen und natürlich auch bei der Belichtung des selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases, denn dieses enthält ja die Verbindung P_2H_4. Ähnlich erklärt sich auch das Auftreten des festen Phosphorwasserstoffes bei der Zerlegung des Phosphorcalciums durch Wasser und durch Säuren. Beschleunigt wird die Zersetzung des selbstentzündlichen Gases durch die Gegenwart pulverförmiger Substanzen.

Noch manche andere Reaktion soll den festen Stoff liefern, z. B. die Einwirkung von Chlor und Kohlensäure auf Phosphorwasserstoff, die Wechselwirkung zwischen Phosphorwasserstoff und Phosphortrichlorid bezw. -tribromid, ferner die Einwirkung von Wasser auf Phosphordijodid. In einigen Fällen bildet er sich zugleich mit sehr fein verteiltem rotem Phosphor, so ist das sogenannte Suboxyd P_4O nichts anderes als ein verunreinigtes Gemisch von diesen beiden Stoffen.

Die reine Verbindung ist ein gelber flockiger Stoff, schwerer als Wasser. In Alkohol und Wasser ist er nicht löslich, wohl aber in dem flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 und in geschmolzenem weißen Phosphor. In beiden Fällen ist die Farbe der Lösung gelb.

Nach der Analyse ist die einfachste Formel P_2H. Durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung, welche der Phosphorwasserstoff bei seiner Auflösung in geschmolzenem Phosphor hervorbringt, hat sich feststellen lassen, daß die Formel zu versechsfachen, also $P_{12}H_6$ zu schreiben ist (Schenck und Buck).

Für die Bildungswärme aus den Elementen ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:

$$4P(\text{fest, weiß}) + 2H = P_4H_2(\text{fest}) + 35{,}4\ \text{Cal}$$ (Ogier).

Die Entzündungstemperatur liegt bei 200°. In sauerstofffreien Gasen erhitzt, zersetzt er sich in Phosphor und Wasserstoff, auch Phosphorwasserstoff ist unter den Zersetzungsprodukten beobachtet worden.

Oxydationsmittel zersetzen ihn. Mit Kaliumchlorat oder anderen sauerstoffreichen Körpern, wie Kupferoxyd usw., gemischt, verpufft er heftig.

Der feste Phosphorwasserstoff hat schwach saure Eigenschaften. Seine Salze, die Polyphosphide, sind durch ihre dunkle Färbung ausgezeichnet.

Mit wasserfreiem Piperidin vereinigt sich der Phosphorwasserstoff zu einer schwarzen amorphen spröden Masse von der Zusammensetzung $P_{12}H_6(C_5H_{11}N)_3$. Solche schwarze Salze bilden sich auch auf anderem Wege. Sie entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen, z. B. Piperidin auf den hellroten Phosphor, ferner bei der Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf weißen Phosphor (Stock).

Hierher gehören auch die schwarzen Produkte, welche man erhält, wenn man weißen Phosphor mit Ammoniaklösung zusammen dem Lichte aussetzt (Flückigers schwarzer Phosphor).

In alkoholisch-wäßrigen Alkalilaugen, in Mischungen von verdünnten Alkalilaugen mit Aceton sowie in einer Mischung aus gleichen Teilen Wasser und Piperidin löst sich der feste Phosphorwasserstoff mit tiefroter Farbe zu Polyphosphiden auf. Diese löslichen Salze entstehen auch bei der Einwirkung der genannten Agenzien auf feinverteilten weißen oder hellroten Phosphor. Als Nebenprodukt bilden sich bei dieser Reaktion Hypophosphite, Wasserstoff und Phosphin.

Die festen und die gelösten Polyphosphide sind als Salze einer schwachen Säure durch Wasser leicht in ihre Komponenten zu spalten. Verdünnt man eine der beschriebenen roten Lösungen mit Wasser, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, der mit Wasser kolloidale gelbgefärbte Lösungen bildet. Beim Erwärmen oder beim Zusatz von Säuren tritt Koagulation ein.

Bequemer erhält man die Niederschläge, wenn man die alkalischen Lösungen in überschüssige Säure einlaufen läßt. Nach dem Auskochen mit Alkohol lassen sie sich trocknen. Die Farbe schwankt zwischen gelbrot und gelb. Sie bestehen nicht aus reinem Phosphorwasserstoff, sondern im wesentlichen aus einer Mischung dieses Stoffes mit feinverteiltem hellroten Phosphor. Das Verhältnis zwischen Phosphor und festem Phosphorwasserstoff schwankt mit der Konzentration der Base. Je konzentrierter das Alkali ist, desto mehr roter Phosphor ist in der Mischung enthalten (Schenck, Buck).

Die Zunahme des Gehalts an Phosphor mit der Konzentration des Alkalis zeigt die folgende Tabelle; bei den höheren Alkalikonzentrationen ist infolge der schnellen Zersetzung und Bildung von Phosphorwasserstoff wieder ein Ansteigen des Wasserstoffgehalts zu beobachten. Das Maximum der Löslichkeit des Phosphors ist ebenfalls aus der Tabelle zu entnehmen.

Da die Lösungen mehr Phosphor enthalten als dem Verhältnis $P_2 : H_1$ entspricht, so müssen wir den Polyphosphiden ein Lösungsvermögen für weiteren Phosphor zuschreiben. Dasselbe kann rein physikalisch sein oder seinen Grund in der Bildung sehr komplexer Polyphosphide haben. Dieses Lösungsvermögen nimmt mit steigender Alkalikonzentration zu. Die Aufnahmefähigkeit für Phosphor hängt also offenbar mit dem Grad der Hydrolyse zu-

Zusammensetzung der Alkalilösung			Bodenkörper weißer Phosphor				Bodenkörper hellroter Phosphor			
Alkohol	Wasser	KOH	Menge des Niederschl. a. 150 cm³ Lösg.	Zusammensetzung des Niederschlags			Menge des Niederschl. a. 150 cm³ Lösg.	Zusammensetzung des Niederschlags		
				% P	% H	Molekul. Verhält.		% P	% H	Molekul. Verhält.
100 cm³	50 cm³	2,1 g	0,10	92,4	0,81	$P_{3,7}:H_1$	0,02	—	—	$P_{3,3}:H_1$
			0,06	94,1	0,75	$P_{4,0}:H_1$	0,06	95,0	0,76	$P_{4,1}:H_1$
100 „	50 „	4,2 g	0,12	95,85	0,71	$P_{4,4}:H_1$	0,23	96,3	0,65	$P_{4,8}:H_1$
100 „	50 „	6,2 g	0,26	96,85	0,68	$P_{4,6}:H_1$	0,50	97,0	0,60	$P_{5,3}:H_1$
100 „	50 „	8,3 g	0,34	96,1	0,67	$P_{4,7}:H_1$			0,58	$P_{5,4}:H_1$
100 „	50 „	10,4 g	0,43	95,6	0,71	$P_{4,4}:H_1$	0,80	[89,8]	0,52	$P_{5,6}:H_1$
100 „	50 „	12,5 g	0,40	95,1	0,73	$P_{4,2}:H_1$			0,50	$P_{5,8}:H_1$
			schnelle Zersetzung				1,2	96,2	0,60	$P_{5,2}:H_1$
100 „	50 „	14,7 g	—	—	—	—			0,59	$P_{5,2}:H_1$
135 „	36 „	16,0 g	0,29	95,7	0,80	$P_{3,6}:H_1$	1,1	96,9	0,62	$P_{4,0}:H_1$
120 „	20 „	20,0 g	0,18	94,7	0,83	$P_{3,7}:H_1$	schnelle Zersetzung			
			sehr schnelle Zersetzung							

sammen. Es ist nun um so größer, je größer die Konzentration der Polyphosphidionen ist.

Als Analogon lassen sich die Polysulfidlösungen heranziehen, bei denen ebenfalls konzentrierte, weniger hydrolysierte Lösungen von Alkalisulfid verhältnismäßig mehr Schwefel zu lösen vermögen als verdünnte.

Auch die Auflösungen von festem Phosphorwasserstoff in wäßrig-alkolischem Alkali geben beim Ansäuern diesen nicht unverändert zurück, sondern gemischt mit feinverteiltem roten Phosphor, da der feste Phosphorwasserstoff mit Alkalien Wasserstoff entwickelt.

Eine weitere merkwürdige Erscheinung läßt sich bei der Auflösung in konzentrierter Piperidinlösung beobachten. Kurz nach der Auflösung des festen Stoffes ist die Lösung viel heller gefärbt und besitzt einen anderen Farbton, als wenn sie einige Minuten gestanden hat. Die ursprüngliche Portweinfarbe geht allmählich in ein tiefes Rot über. Diese Erscheinung könnte vielleicht durch die Bildung phosphorreicher Polyphosphide bedingt sein, es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die Bildung der Salze eine gewisse Zeit beansprucht, daß der feste Phosphorwasserstoff eine Pseudosäure ist. Dafür spricht auch der Umstand, daß nur relativ kräftige Basen eine direkte Schwarzfärbung des festen Phosphorwasserstoffes bewirken, während Ammoniak in der Kälte gar nicht, sondern erst bei längerem Erwärmen mit ihm reagiert.

Die Produkte, welche man durch Einwirkung von Säuren auf die roten Auflösungen von Phosphor in alkoholisch-wäßrigem Alkali erhält, sind von Michaelis als Phosphorsuboxyd P_4O angesprochen worden.

Auch auf anderem Wege erhält man Produkte von gleicher Beschaffenheit, alle sind Mischungen von Phosphorwasserstoff mit Phosphor, welche mehr oder weniger stark festgehaltenes Wasser und Säuren des Phosphors einschließen (vgl. Suboxyd).

Metallphosphide. Phosphor verbindet sich mit allen Metallen zu wohlcharakterisierten Derivaten. Bei einer großen Reihe von Metallen gibt es sogar verschiedene Verbindungen.

Durch direkte Einwirkung von Phosphor, sei es in der roten oder in der weißen Form oder durch Phosphorwasserstoff auf die Metalle, sind indes die Phosphide kaum in reinem Zustande zu erhalten.

Dagegen gelingt es in einigen Fällen, Phosphate durch Metalle mit oder ohne Gegenwart von Kohle zu Phosphiden zu reduzieren. Die Reduktion durch leicht oxydierbare Metalle bietet aber wenig Vorteile. Aus Magnesiumphosphat, Schwefelzink und Kohle erhielt Renault ein kristallinisches Phosphorzink, aus Calciumhydrophosphat, Nickeloxyd und Kohle Garnier ein Nickelphosphid.

Auch die Reduktion von Phosphaten und Phosphiten durch Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe würde zum Ziele führen, müßte man nicht zu hohe Temperaturen verwenden, welche zu einem Zerfall der Phosphide in die Elemente Veranlassung geben.

Es ist beobachtet worden, daß sich Phosphorwasserstoff schon bei nicht zu hohen Temperaturen mit Metallsalzen umsetzt. So fand Rose, daß sich aus einigen Metallchlorüren durch Phosphorwasserstoff Phosphormetall und Chlorwasserstoff, aus Schwefeleisen unter Entbindung von Schwefelwasserstoff Eisenphosphid bildet. Die Zusammensetzung ist aber nicht konstant.

Auch auf nassem Wege gelangt man zu Phosphiden. Indes entstehen nur selten reine Stoffe. Die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Metallsalzlösungen liefert Gemische von Metall, Phosphid und Phosphor, deren Trennung die größten Schwierigkeiten macht. Ähnlich liegen die Verhältnisse, wenn Phosphor in Gegenwart von Wasser direkt auf Metallsalze einwirkt. Auch hier gibt es Mischungen von Metall und Phosphid. Kupferphosphid z. B. läßt sich darstellen, wenn man Kupferoxyd, mit rotem Phosphor gemischt, unter Wasser stehen läßt.

Bessere Resultate erhält man bei der Einwirkung von Phosphorfluorür oder noch besser Phosphorchlorür auf Metalle. Es entstehen hierbei fast in allen Fällen Phosphide, nur die Edelmetalle machen dabei eine Ausnahme. Aus Platin, Gold und Quecksilber kann man auf diesem Wege Phosphide nicht erhalten. Quecksilber setzt sich aber mit Phosphorjodür um.

Auch die Reaktion von Phosphor mit Metallverbindungen ist bei Edelmetallen nicht zu brauchen. Dagegen führt sie bei den unedlen in vielen Fällen zum Ziel. So liefert Antimonbromür mit Phosphor ein Phosphid von der Zusammensetzung SbP.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Phosphor und von Wasserstoff kann man ebenfalls bei einigen Metallen reine Phosphide erhalten, z. B. aus Chromchlorid und Manganchlorür.

Aus alledem geht hervor, daß Phosphor, wie auch seiner Stellung im periodischen System entspricht, nur sehr schwach negative Funktion besitzt, so daß nur die stärker positiven Elemente ihn in diese Rolle drängen können.

In mehreren Verhältnissen verbindet sich z. B. Nickel mit Phosphor, es existieren die Phosphüre Ni_2P und Ni_2P_3, ähnlich verhält sich das Cobalt. Sehr groß ist die Zahl der Verbindungen beim Eisen, bekannt sind die fünf Phosphide Fe_2P, Fe_3P_3, FeP, Fe_3P_4 und Fe_2P_3. Ob sie alle als Individuen gelten dürfen, ist allerdings nicht außer Zweifel.

Die Eigenschaften dieser Stoffe sind sehr merkwürdig. Die Phosphide der Schwermetalle haben metallisches Aussehen und metallische Eigenschaften, sie sind Leiter der Elektrizität und legieren sich mit Metallen. Einige dieser Legierungen sind durch wertvolle mechanische Eigenschaften ausgezeichnet und werden daher technisch dargestellt wie die widerstandsfähigen Phosphorbronzen.

Die Anwesenheit von Phosphiden im metallischen Eisen vermindert die

Zähigkeit der geschmolzenen Masse, deshalb benutzt man für Kunstgießereizwecke stets phosphorhaltiges Eisen, welches die Form vollständig ausfüllt und die kleinsten Details derselben wiedergibt.

Für andere Zwecke muß der Phosphor aus dem Eisen vollständig entfernt werden (Thomasprozeß, s. Eisen), da es durch die Gegenwart von Phosphiden kaltbrüchig wird.

Bei höheren Temperaturen zersetzen sich die Phosphide in ihre Elemente, um so leichter, je edler das Metall ist, welches der Verbindung zugrunde liegt.

Diese Zersetzung ist ein Dissoziationsvorgang, welcher den gleichen Gesetzen folgt wie die Dissoziation des kohlensauren Kalkes. Zu jeder Temperatur gehört ein ganz bestimmter Dissoziationsdruck des Phosphordampfes.

Diese Drucke sind bei gleicher Temperatur um so höher, je edler das phosphidbildende Metall ist. Bei den Phosphiden der unedlen Metalle, vor allen bei denen der Alkalien und alkalischen Erden ist die Zersetzungsspannung so klein, daß an ihre Messung nicht zu denken ist. Die folgende Tabelle enthält die Messungen der Dissoziationsspannung von Kupfer- und von Silberphosphid (Granger).

Silberphosphid AgP_2		Kupferphosphid CuP_2	
Temperatur	Spannung	Temperatur	Spannung
350°	sehr klein	410°	sehr klein
390°	58,6 mm	445°	7,4 mm
400°	59 "	455°	11,4 "
450°	109,1 "	485°	13,7 "
520°	172,9 "	495°	16,6 "
605°	214 "	520°	93,3 "
610°	214,5 "	530°	94,0 "
		570°	99,8 "

Die Phosphormetalle sind im allgemeinen sehr widerstandsfähig gegen chemische Agenzien. Stickstoff und Sauerstoff sind ohne jede Einwirkung.

Eigenartig scheint das Verhalten des Kohlenstoffs in phosphorhaltigem Eisen zu sein. Nach Campbell und Babcock wird durch einen höheren Kohlenstoffgehalt des Stahles die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Phosphor vermindert. Durch Härten wird die Menge des unlöslichen Phosphors, der sich hier ähnlich verhält wie der Graphit, im grauen Roheisen vermehrt. Dieser Prozeß scheint umkehrbar zu sein, denn es ist eine den Hüttenleuten bekannte Tatsache, daß durch einen Gehalt an Phosphor die Fähigkeit des Eisens, Kohlenstoff zu binden, herabgesetzt wird.

Die Halogene Chlor und Brom liefern in der Hitze Metallchlorid und Phosphorchlorid. Einige Phosphide, z. B. Eisenphosphid, bleiben selbst bei einer Temperatur von 600° vollständig unversehrt.

In Sauerstoff verbrennen viele der Phosphormetalle unter Bildung von Phosphaten. Die Phosphide der edlen Metalle liefern bei dieser Gelegenheit Metall und Phosphorsäure. Eisen-, Nickel- und Cobaltphosphid verändern sich selbst bei höheren Temperaturen nicht, sie tun das nur, wie die Erfahrungen beim Bessemer- bezw. Thomasprozeß gezeigt haben, in Gegenwart basischer Substanzen, die offenbar durch Beseitigung des Dissoziationsprodukts Phosphor wirken.

Schwefel führt einige Phosphide in Sulfide über, mit anderen liefert er komplizierte Verbindungen.

Wasser reagiert nur mit den Phosphiden der Alkali- und Alkalierdmetalle unter Bildung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases. Mit den Alkaliphosphiden ist die Reaktion äußerst heftig, selbst explosionsartig.

Verdünnte Säuren greifen nur Magnesium- und Zinkphosphid an, ebenfalls unter Bildung von Phosphorwasserstoff. Salpetersäure führt die Phosphide in Phosphate über. Einige allerdings zeigen sich gegen oxydierende Agenzien so widerstandsfähig, daß selbst heißes Königswasser ohne jede Einwirkung bleibt.

Über Alkalipolyphosphide ist oben (S. 401) bei den Phosphorwasserstoffen spez. dem festen Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$ gesprochen worden.

Alkylverbindungen des Phosphors. Dem Phosphorwasserstoff PH_3 entspricht eine Reihe von Verbindungen, in denen der Wasserstoff durch Kohlenwasserstoffreste vertreten ist. Es ist das die Reihe der Phosphorbasen oder Phosphine.

Von dem gewöhnlichen Phosphin PH_3 leiten sich drei Reihen substituierter Phosphorwasserstoffe ab, primäre von der allgemeinen Formel PRH_2, sekundäre von der Formel PR_2H und tertiäre PR_3.

Dazu gesellt sich noch eine vierte Gruppe, welche durch Addition von Jodalkyl an die tertiären Phosphine entsteht, die Gruppe der Tetraalkylphosphoniumverbindungen. In ihrem chemischen Verhalten sind sie vollkommene Analoga der Tetraalkylammoniumverbindungen.

Zuerst bekannt wurden die tertiären Phosphine, welche Thenard im Jahre 1846 darzustellen lehrte, 25 Jahre später entdeckte A. W. Hofmann die primären und sekundären.

Die Jodide der beiden letzten Reihen entstehen gemeinschaftlich bei der Einwirkung von Alkyljodid auf Jodphosphonium. Die Reaktion erfolgt in Gegenwart von Metalloxyden, z. B. Zinkoxyd bei einer Temperatur von 150°.

Ein Gemisch der Jodide von tertiären Phosphinen und von Tetraalkylphosphonium bildet sich auf ähnliche Weise bei höheren Temperaturen (150—180°) und in Abwesenheit der Metalloxyde. Auch aus Phosphorcalcium kann man durch Einwirkung von Halogenalkylen tertiäre Phosphine erhalten.

Eine weitere Bildungsweise aus Zinkalkylen und Phosphorchlorür sei ebenfalls noch genannt.

Die Phosphoralkylverbindungen sind meist Flüssigkeiten von widerwärtigem, Übelkeit erregenden Geruch, sehr flüchtig und mit hohem Lichtbrechungsvermögen ausgestattet. In den folgenden Tabellen sind die Anfangsglieder der drei Reihen mit Formel und Siedepunkt zusammengestellt.

Primäre			Sekundäre		
Name	Formel	Siedep.	Name	Formel	Siedep.
Methylphosphin	$P\cdot CH_3\cdot H_2$	—14°	Dimethylphosphin	$P(CH_3)_2H$	25°
Äthyl- „	$P\cdot C_2H_5\cdot H_2$	+25°	Diäthylphosphin	$P(C_2H_5)_2H$	85°
Isopropyl- „	$P\cdot C_3H_7\cdot H_2$	41°	Diisopropyl- „	$P(C_3H_7)_2H$	118°
Isobutyl- „	$P\cdot C_4H_9\cdot H_2$	62°	Diisoamyl- „	$P(C_5H_9)_2H$	210—215

Name	Tertiäre Formel	Siedepunkt
Trimethylphosphin	$P(CH_3)_3$	40°
Triäthyl- „	$P(C_2H_5)_3$	127°

Sie sind nicht in Wasser löslich, wohl aber in organischen Lösungsmitteln.

Wie der Phosphorwasserstoff selbst, so zeigen auch seine Abkömmlinge basischen Charakter, nur in verstärktem Maße. Der Basencharakter ist um so stärker ausgeprägt, je mehr Wasserstoffatome durch Alkyl ersetzt sind. Die Jodide der primären Verbindungen erinnern sehr stark an Phosphoniumjodid. Sie erleiden, wie dieses, durch Wasser eine weitgehende hydrolytische Spaltung, und lassen sich durch Wasser aus ihren Salzen abscheiden. Bei den sekundären und tertiären Verbindungen ist die Hydrolyse viel geringer, sie verhalten sich wie Ammoniaksalze, die Basen können nur durch Alkalihydroxyde in Freiheit gesetzt werden.

Die Salze des Tetraalkylphosphoniums sind sehr weitgehend elektrolytisch dissoziiert, wie die Salze der Alkalien und des Tetraalkylammoniums.

Die molekulare Leitfähigkeit einiger Vertreter dieser Gruppe gibt die folgende Tabelle (Bredig)

Name	Formel	Λ_{32}	Λ_{64}	Λ_{128}	Λ_{256}	Λ_{512}	Λ_{1024}
Tetramethylphosphoniumchlorid . . .	$P(CH_3)_4Cl$	101,6	105,7	109,2	111,8	113,4	114,9
Tetraäthylphosphoniumchlorid . . .	$P(C_2H_5)_4Cl$	92,2	96,2	99,7	102,1	104,0	105,2

Durch Silberoxyd lassen sich aus den Halogenverbindungen die Hydroxyde in Freiheit setzen. Sie sind sehr starke Basen, welche, wie die Hydroxyde der Alkalien und Tetraalkylammoniumverbindungen, nahe vollständig elektrolytisch gespalten sind. Die molekulare Leitfähigkeit des Tetramethylphosphoniumhydroxyds hat die folgenden Werte (Bredig)

Verdünnung $v =$	16	64	256 l/Mol
$\Lambda =$	214	221	223.

Die Wanderungsgeschwindigkeit der substituierten Phosphoniumionen, durch welche die Leitfähigkeit der Salze und Hydroxyde wesentlich bedingt wird, hängt ab von der Art der substituierenden Alkyle.

Tabelle der Ionenbeweglichkeiten:

Ion	Formel	Beweglichkeit	Abnahme der Beweglichkeit bei Zunahme um einen CH_2-Rest
Tetramethylphosphonium .	$P(CH_3)_4$	42,3	2,4
Tetraäthylphosphonium . .	$P(C_2H_5)_4$	32,7	
Methyltriphenylphosphon. .	$P \cdot CH_3 \cdot (C_6H_5)_3$	25,8	0,75
Äthyltriphenylphosphonium	$P \cdot C_2H_5(C_6H_5)_3$	25,0	0,6
Propyltriphenylphosphon. .	$P \cdot C_3H_7 \cdot (C_6H_5)_3$	24,4	0,7
Isoamyltriphenylphosphon. .	$P \cdot C_5H_{11} \cdot (C_6H_5)_3$	22,7	
Tetrabenzylphosphonium .	$P(C_7H_7)_4$	23,5	

Die Phosphine sind sehr leicht oxydierbar. Die Oxydation verläuft an der Luft so energisch, daß Selbstentzündung eintritt.

Die Oxydationsprodukte sind für die einzelnen Gruppen verschieden. Die tertiären gehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Alkylphosphinoxyde über, eine ganz merkwürdige Gruppe von Stoffen mit der Formel PR_3O. Die primären liefern Alkylphosphosäuren $P \cdot R \cdot O \cdot (OH)_2$, die sekundären bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure Alkylphosphinsäuren $PR_2 \cdot O \cdot OH$.

Die Autoxydation der tertiären Phosphine an der Luft ist von van't Hoff, Ewan, Jorissen und von Engler und Weinberg studiert worden. Nach Engler nimmt das Triäthylphosphin dabei mehr Sauerstoff auf, als zur Bildung von Phosphinoxyd notwendig ist, nahezu doppelt so viel. Das Produkt scheint ein sehr unbeständiges Superoxyd zu sein; es hat stark oxydierende Eigenschaften, vermag z. B. Indigschwefelsäure zu bleichen. Eine meßbare Leitfähigkeit der Luft bei der freiwilligen Oxydation des Phosphins tritt nicht ein (Mihr).

Additionsprodukte mit tertiären Phosphinen liefern ferner Chlor, Schwefel und Schwefelkohlenstoff.

Halogenverbindungen des Phosphors.

Phosphor verbindet sich mit den Halogenen direkt und zwar stets in mehreren Verhältnissen. Es existieren zwei Chloride, PCl_3 und PCl_5, die entsprechenden Bromverbindungen PBr_3 und PBr_5, die Jodide P_2J_4 und PJ_3 und zwei Fluoride PF_3 und PF_5. Daneben gibt es noch eine große Zahl gemischter Verbindungen.

Die Phosphorhaloide sind sehr reaktionsfähige Stoffe, welche mit allen möglichen Verbindungen Umsetzungen erfahren, vor allen Dingen das Halogen gern gegen Hydroxyd austauschen.

Der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl erfolgt bei Anwesenheit genügender Mengen von Wasser in allen Fällen praktisch vollständig. Daß dennoch die Triebkraft der Reaktion von Fall zu Fall stark variiert, zeigen Geschwindigkeitsmessungen von Carrara und Zoppellari. Diese ließen Wasser im Überschuß auf Phosphorhaloide unter sorgfältiger Konstanthaltung der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eintreten. In sämtlichen untersuchten Fällen erwies sich der Reaktionsumsatz pro Zeiteinheit als recht gut konstant, jedenfalls aber nicht merklich schlechter konstant, als die für eine Reaktion erster Ordnung berechnete Konstante. Offenbar liegt bei der von den Verfassern gewählten Versuchsanordnung gar kein Grund für die Erfüllung des Reaktionsgesetzes erster Ordnung vor, da das mit Wasser nicht mischbare, flüssige Phosphorhaloid nur mit seiner konstanten Oberfläche in Reaktion tritt, während seine absolute Menge ganz belanglos ist. Die Messungsresultate haben daher zwar keine absolute Bedeutung, geben jedoch sehr wohl ein Vergleichsbild über den Ablauf der untersuchten Reaktionen.

Substanz	Molekulargewicht	Temperatur	Zeit, welche erforderlich ist, um $^1/_{100}$ Mol zu zersetzen	$^1/_{500}$	$^1/_{1000}$
PCl_3	137,5	5°		38'52"	17'43"
PBr_3	271	5°	92'38"	22'13"	10'33"
"		10°		11'45"	5'53"
$POCl_3$	153,5	5°		39'10"	18'45"
		10°		19'31"	9'47"
$PSCl_3$	169,5	10°			706'15"
		30°			405'30"

Die Halogenverbindungen lassen sich in zwei Gruppen teilen, in Tri- und Pentaverbindungen. Die letzteren entstehen aus den ersten durch weitere Halogenaufnahme. Diese Reaktion ist aber umkehrbar. Der Dampf der Pentaverbindungen ist mehr oder weniger dissoziiert, zwischen Pentahaloid, Trihaloid und freiem Halogen besteht ein Gleichgewicht. Die Affinität des Phosphors sinkt vom Fluor zum Jod, dem entspricht ein Ansteigen des Dissoziationsgrades bei gleicher Temperatur vom Pentafluorid zu den anderen Pentahaloiden in ihrer natürlichen Reihenfolge, und eine gleichsinnige Abnahme der Bildungswärmen.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Bildungswärme Cal
PF_3	—160°	—95°	ca. 108
PF_5	—83°	—75°	—
PCl_3	<—115°	+76°	76
PCl_5	+148°	+140°	107
PBr_3	—41,5°	+175°	44,8
PBr_5	?	?	—
P_2J_4	+110°	?	2×9,9
PJ_3	ca. +60°	dissoz.	10,9

Phosphorfluoride. Die Fluoride des Phosphors weichen in vielen Beziehungen von seinen übrigen Halogenverbindungen ab. Trifluorid und Pentafluorid sind bei gewöhnlicher Temperatur Gase und gegen Wasser viel stabiler als die anderen Haloide.

Trifluorid, PF_3. Es gibt verschiedene Wege, um zu dieser eigentümlichen Verbindung zu gelangen. Moissan gibt vier verschiedene Darstellungsmethoden an. Es entsteht erstens beim Erhitzen gleicher Teile Fluorblei und Kupferphosphür in einem Messingrohre. Nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure kann es über Quecksilber aufgefangen werden.

Es bildet sich ferner beim Eintropfen von Fluorarsen in Phosphortrichlorid (Thorpe). Auch aus Fluormetallen und Halogenphosphorverbindungen läßt es sich darstellen, z. B. aus Zinkfluorid und Phosphorbromür, aus Silberfluorid und Phosphortrichlorid.

Das Gas ist farblos und läßt sich mit Hilfe der Cailletetschen Presse verflüssigen. Sein Siedepunkt liegt bei —95°. Bei —10° ist zur Verflüssigung ein Druck von 40 Atmosphären notwendig. Bei +24° dagegen genügt ein Druck von 180 Atmosphären nicht, um es zu kondensieren. Das flüssige Trifluorid ist farblos und sehr beweglich. Die kritische Temperatur ist nicht bestimmt worden.

Bei —20° geht die Flüssigkeit bei einer plötzlichen Druckverminderung teilweise in den festen Zustand, in Trifluoridschnee, über. Der Schmelzpunkt liegt bei —160°.

Durch Wägung eines bestimmten Gasvolumens unter bekannten Druck- und Temperaturbedingungen wurde die Gasdichte ermittelt und der Wert 3,022 gefunden. Nach der Formel berechnet sich 3,045. Beim Erhitzen des Gases für sich tritt keine Zerlegung ein, wohl aber in Gegenwart von Silicaten. Es bildet sich bei dieser Gelegenheit Siliciumfluorid und freier Phosphor wird abgeschieden.

Eigentümlich ist die Zerlegung des absolut trocknen Gases durch den elektrischen Funken. Es erfolgt, wenigstens teilweise, eine Umsetzung nach

der Gleichung $5PF_3 = 3PF_5 + P_2$, also gerade umgekehrt, wie bei den übrigen Hal· ·nverbindungen des Phosphors.

Die Bila. ..swärme der Verbindung aus den Elementen ist sehr groß, sie liegt zwischen 106,2 und 109,7 Cal (Berthelot).

Das Trifluorid brennt nicht wie das Chlorür, wohl aber explodiert ein Gemisch von Trifluorid und Sauerstoff mit großer Gewalt, wenn es zur Entzündung gebracht wird. Das Verbrennungsprodukt ist Phosphoroxyfluorid.

Mit Wasserstoff reagiert das Trifluorid unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Flußsäuregas.

An feuchter Luft raucht das Gas nicht. Die Zersetzung mit Wasser erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur auffällig langsam, neben phosphoriger Säure scheint sich eine komplexe fluorphosphorige Säure zu bilden.

Die Halogene Chlor, Brom, Jod werden addiert unter Bildung von gemischten Haloiden der Formeln PF_3Cl_2, PF_3Br_2 und PF_3J_2.

Durch Phosphor und Arsen wird das Trifluorid nicht angegriffen, wohl aber durch amorphes Bor und kristallisiertes Silicium bei Dunkelrotglut. Es bildet sich Phosphor und Borfluorid bezw. Phosphor und Siliciumfluorid. Die letztere Reaktion ist von Moissan verwendet worden, um die Zusammensetzung des Trifluorids zu bestimmen. Sie erfolgt nach der Gleichung

$$4PF_3 + 3Si = 3SiF_4 + 3P.$$

Natrium absorbiert das Gas vollständig. Kupfer bildet Kupferphosphid, während das Fluor auf das Glas des Gefäßes einwirkt. Aluminium wird selbst bei einer Temperatur von 500° noch nicht angegriffen, offenbar, weil es sich mit einer festen Schicht von Aluminiumfluorid überzieht, die das Metall schützt.

Phosphorpentafluorid, PF_5, ist schon länger bekannt. Zuerst dargestellt wurde es von Thorpe, der es aus Arsenfluorür und Phosphorpentachlorid erhielt.

Andere Entstehungsweisen wurden von Moissan entdeckt. Es bildet sich z. B. aus Trifluorid und freiem Fluor. Zu seiner Darstellung benutzte er aber meist die eigentümliche Umsetzung, welche das Phosphortrifluordibromid erleidet. Es entwickelt sich in regelmäßigem Strome, wenn man das Fluorbromid auf eine Temperatur von 15° bringt. Mitgerissenes Brom läßt sich leicht durch Quecksilber entfernen. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$5PF_3Br_2 = 3PF_5 + 2PBr_5.$$

Aus dem Phosphortrifluordichlorid entsteht es auf ähnliche Weise bei 250°, ferner neben Phosphor beim Durchschlagen elektrischer Funken durch das Trifluorid.

Das Pentafluorid ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch. Die Dampfdichte entspricht der Formel PF_5, sie wurde zu 4,49 statt 4,40 gefunden.

Auch dieses Gas läßt sich verflüssigen, bei 16° gehört dazu ein Druck von 23 Atmosphären. Sein Siedepunkt liegt bei —75°.

Durch plötzliches Aufheben des Druckes erhält man eine feste schneeartige Masse, deren Schmelzpunkt bei —83° liegt.

Das flüssige Pentafluorid greift Glas nicht an, hat also eine sehr geringe Fluordissoziationsspannung.

Durch kräftige Induktionsfunken läßt es sich in Trifluorid und Fluor zerlegen. Die gleiche Zersetzung erfährt das Gas durch erhitzten Platin-

schwamm. Phosphorsulfid und Joddampf zeigen selbst bei Temperaturen von 400—500° keinerlei Einwirkung auf das Pentafluorid.

Dagegen wird es durch Wasser angegriffen. An feuchter Luft raucht es sehr stark und dabei bildet sich Phosphoroxyfluorid. Erfolgt die Reaktion in gläsernen Gefäßen, so entsteht Siliciumfluorid.

Additionsprodukte bildet das Phosphorpentafluorid ebenfalls. Bei —10° vereinigt es sich mit Stickstoffdioxyd zu einer festen, weißen, kristallinischen Verbindung $2PF_5 \cdot N_2O_4$. Mit Platinchlorid entsteht ebenfalls eine Molekularverbindung von der Zusammensetzung $2PF_5 \cdot PtCl_4$.

Phosphortrifluordichlorid, PF_3Cl_2. Mischt man gleiche Volumina Phosphortrifluorid und Chlor miteinander, so beobachtet man eine Konzentration auf das halbe Volumen. Es tritt Vereinigung der beiden Gase zu einem neuen gasförmigen Körper ein, dem Phosphortrifluordichlorid.

Das Gas ist farblos. Seine Dampfdichte ist 5,41 statt 5,46. Es läßt sich zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren, welche bei —8° siedet.

Bei 200° erfährt das Gas eine eigentümliche Umlagerung im Sinne der Gleichung

$$5PF_3Cl_2 = 3PF_5 + 2PCl_5.$$

Mit Wasserstoff reagiert die Verbindung bei 250° unter Bildung von Trifluorid und Chlorwasserstoff.

Phosphor entzieht ihr Chlor und es resultiert ein Gemenge von Trifluorid und Trichlorid.

Mit wenig Wasser bildet sich Phosphoroxyfluorid und Salzsäure, durch größere Mengen wird das Gas völlig absorbiert.

Mit Ammoniak entsteht ein Fluorphosphoramid nach der Gleichung

$$PF_3Cl_2 + 4NH_3 = PF_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl.$$

Phosphortrifluordibromid, PF_3Br_2. Leitet man in flüssiges, stark abgekühltes Brom Phosphortrifluorid ein, so wird es entfärbt, man erhält eine sehr bewegliche Flüssigkeit von bräunlicher Farbe, welche an der Luft sehr stark raucht.

Bei —20° scheiden sich aus ihr kleine, hellgelbe Kristalle aus. Bei +15° findet analog dem Phosphortrifluordichlorid eine Umsetzung statt nach der Gleichung

$$5PF_3Br_2 = 3PF_5 + 2PBr_5,$$

aus der Flüssigkeit entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Pentafluorid, während innerhalb derselben gelbe Kristalle von Pentabromid sich absetzen.

Phosphortrifluordijodid, PF_3J_2. Auch Jod wird durch das Trifluorid addiert. Das Phosphortrifluordijodid ist ein fester Körper, dessen Farbe bei höherer Temperatur gelb, bei niederer rot ist.

Phosphortrichlorid. Phosphor entzündet sich in einer Chloratmosphäre und verbrennt mit grüner Flamme zu Phosphortrichlorid. Um den Stoff in größeren Mengen darzustellen, schmilzt man Phosphor in einer mit Kohlensäure angefüllten Retorte auf dem Wasserbade und leitet dann einen Strom trockenen Chlors über die geschmolzene Masse. Die Reaktionswärme reicht aus, um das Trichlorid gleich zu destillieren.

Das Destillat wird zur Beseitigung von Pentachlorid mit Phosphor rektifiziert.

Auch mit leicht reduzierbaren Chlorverbindungen reagiert Phosphor unter Chlorürbildung, so mit Quecksilberchlorid, Eisen- und Kupferchlorid, Jodtrichlorid und Chlorschwefel.

Das Phosphortrichlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche schwerer ist als Wasser. Ihre Dichte

Temperatur		Temperatur	
0°	d_4 = 1,61275 (Thorpe)	10°	d_0 = 1,5971 (Buff)
75,95°	1,46845	20°	d_{20} = 1,5774 (Haagen)

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen —36 und 75° ist nach Pierre 0,00130736, zwischen 0° und 75° nach Thorpe 0,00134630.

Die spezifische Wärme hat nach Regnault zwischen 10° und 15° den Wert 0,1987.

Die Oberflächenspannung des Phosphortrichlorids ist ebenfalls ermittelt und benutzt worden, um über das Molekulargewicht im flüssigen Zustand Aufschluß zu bekommen. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie weicht nur wenig von dem Werte ab, welchen Flüssigkeiten mit normalem Molekulargewicht zeigen. Ramsay und Shields beobachteten folgende Werte:

Temperatur	Dichte s	Oberflächenspannung γ	Mol. Oberflächenenergie $\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$	Temperaturkoeffizient
16,4°	1,582	28,71 Dynen	562,3 Erg	2,097
46,2°	1,527	24,91 „	499,8 „	

Das Molekulargewicht des flüssigen Phosphortrichlorids ist also mit dem aus der Formel berechneten identisch.

Die Brechungskoeffizienten gegen Luft sind von Nasini und Costa bestimmt worden. Für die Temperatur von 15,4° haben sie für die folgenden Wellenlängen die Werte:

$H\gamma$ 1,54306, F 1,53302, C 1,51971.

Die Dielektrizitätskonstante beträgt 3,36 (Walden).

Es gehört zu den nichtdissoziierenden Lösungsmitteln, Salze, welch man in ihm auflöst, werden nicht ionisiert.

In den festen Zustand hat man das Phosphorchlorür bis jetzt noch nicht überführen können, es bleibt selbst bei einer Temperatur von —115° noch flüssig.

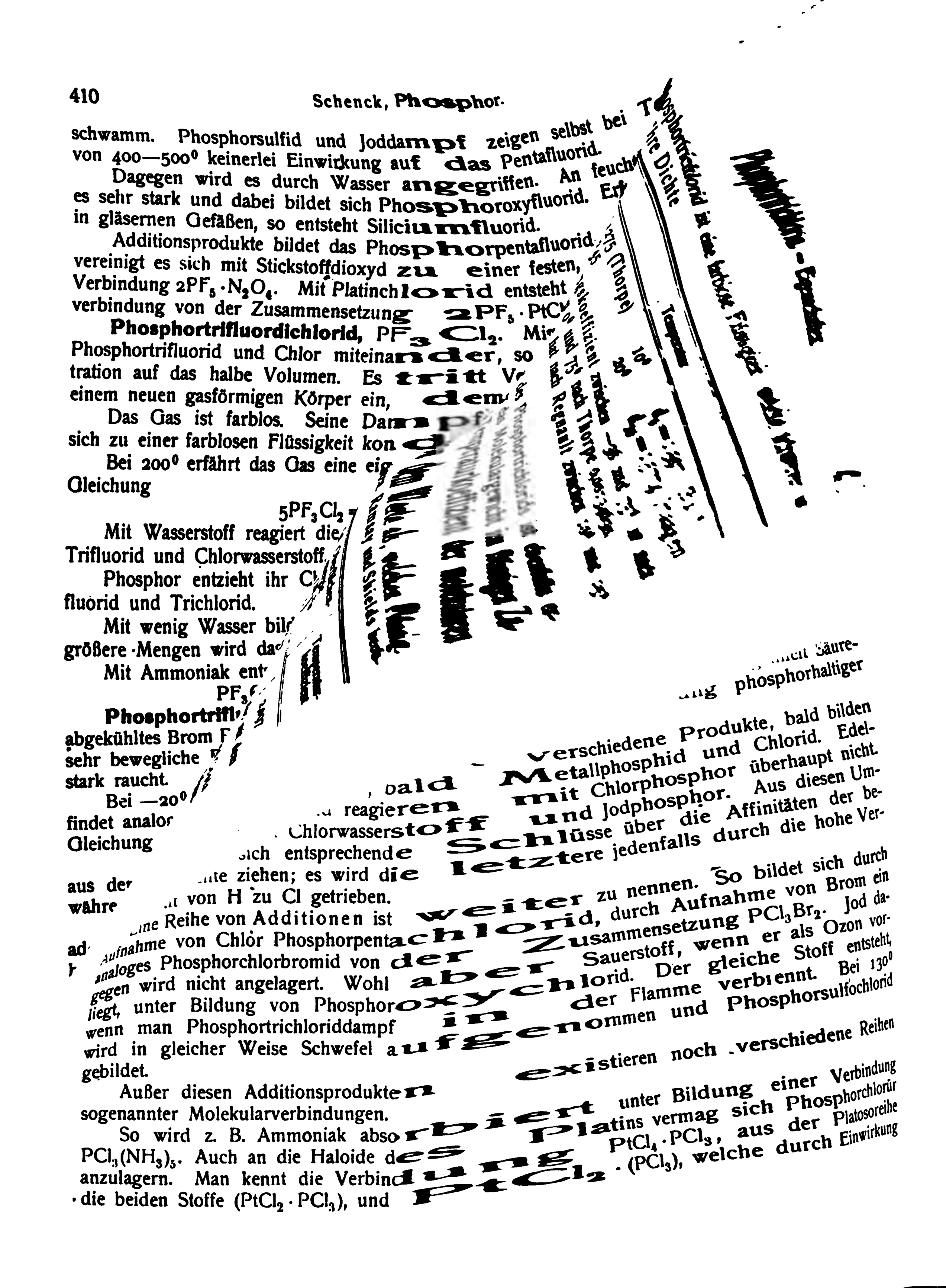
Der Siedepunkt unter Atmosphärendruck liegt bei 75,95°. Die Dampfdrucke für eine Zahl von niedrigeren Temperaturen sind von Regnault bestimmt worden.

Temperatur	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°
Dampfdruck mm	33,98	62,88	100,55	155,65	233,78	341,39	485,63	674,23

Die kritische Temperatur liegt nach den Beobachtungen von Pawlewski bei 285,5°, während sie sich aus den Ramsayschen Untersuchungen zu 290,5° berechnet.

Die latente Verdampfungswärme ist beim Siedepunkt 6,90 Cal für ein Mol, während die Wärmemenge, welche man zuführen muß, um die Flüssigkeit von 0° in Dampf von 78,5° zu verwandeln, nach Regnault 9,0 Cal beträgt.

Die Dampfdichte wurde von Dumas zu 4,875 (Luft = 1) oder 140 (O_2 = 32) ermittelt, es hat also der Stoff die Zusammensetzung PCl_3, der für diese Formel berechnete Wert ist 4,75 resp. 137. Die Ausdehnungskoeffizienten des Dampfes sind nach den Untersuchungen von Troost und



schwamm. Phosphorsulfid und Joddampf zeigen selbst bei T... von 400—500° keinerlei Einwirkung auf das Pentafluorid.

Dagegen wird es durch Wasser angegriffen. An feuch... es sehr stark und dabei bildet sich Phosphoroxyfluorid. Er... in gläsernen Gefäßen, so entsteht Siliciumfluorid.

Additionsprodukte bildet das Phosphorpentafluorid... vereinigt es sich mit Stickstoffdioxyd zu einer festen, ... Verbindung $2PF_5 \cdot N_2O_4$. Mit Platinchlorid entsteht ... verbindung von der Zusammensetzung $2PF_5 \cdot PtCl_4$...

Phosphortrifluordichlorid, PF_3Cl_2. Mi... Phosphortrifluorid und Chlor miteinander, so ... tration auf das halbe Volumen. Es tritt V... einem neuen gasförmigen Körper ein, dem ...

Das Gas ist farblos. Seine Dampf... sich zu einer farblosen Flüssigkeit kon...

Bei 200° erfährt das Gas eine ei... Gleichung

$5PF_3Cl_2$ ...

Mit Wasserstoff reagiert die... Trifluorid und Chlorwasserstoff...

Phosphor entzieht ihr C... fluorid und Trichlorid.

Mit wenig Wasser bil... größere Mengen wird da...

Mit Ammoniak ent...

PF_3...

Phosphortrifl... abgekühltes Brom ... sehr bewegliche ... stark raucht.

Bei —20° ... findet analo... Gleichung ... reagieren ... Chlorwasserstoff ... sich entsprechende ... aus de... ...te ziehen; es wird die ... währe... von H zu Cl getrieben.

...ine Reihe von Additionen ist weiter zu nennen. So bildet sich durch ... Aufnahme von Chlor Phosphorpentachlorid, durch Aufnahme von Brom ein analoges Phosphorchlorbromid von der Zusammensetzung PCl_3Br_2. Jod dagegen wird nicht angelagert. Wohl aber Sauerstoff, wenn er als Ozon vorliegt, unter Bildung von Phosphoroxychlorid. Der gleiche Stoff entsteht, wenn man Phosphortrichloriddampf in der Flamme verbrennt. Bei 130° wird in gleicher Weise Schwefel aufgenommen und Phosphorsulfochlorid gebildet.

Außer diesen Additionsprodukten existieren noch verschiedene Reihen sogenannter Molekularverbindungen.

So wird z. B. Ammoniak absorbiert unter Bildung einer Verbindung $PCl_3(NH_3)_5$. Auch an die Haloide des Platins vermag sich Phosphorchlorür anzulagern. Man kennt die Verbindung $PtCl_4 \cdot PCl_3$, aus der Platosoreihe die beiden Stoffe $(PtCl_2 \cdot PCl_3)$, und $PtCl_2 \cdot (PCl_3)_2$, welche durch Einwirkung ...

... Säure- ...ung phosphorhaltiger ... verschiedene Produkte, bald bilden ... bald Metallphosphid und Chlorid. Edel- ... mit Chlorphosphor überhaupt nicht. ... und Jodphosphor. Aus diesen Um- ... Schlüsse über die Affinitäten der be- ... letztere jedenfalls durch die hohe Ver-

Phosphortrichlorid ist eine farblose Flüssigkeit ... Dichte ... Ausdehnungskoeffizient zwischen ... und 75° nach Thorpe ... nach Regnault zwischen ... Temperatur ... Molekularvolumen ... Ramsay und Shields ...

von Phosphorpentachlorid auf Platinschwamm entstehen. Merkwürdig ist die Fähigkeit dieser Produkte, Neutralteile, wie Anilin, Pyridin, Kohlenoxyd etc., anzulagern und das Chlor des Phosphorchlorürs gegen Hydroxyl und Oxalkyl auszutauschen. Es entstehen so ganze Reihen von Derivaten (Schützenberger, Baudrimont, Rosenheim und Löwenstamm, Levy). Wir geben die Formeln einiger dieser Derivate: $\{Cl_2Pt \cdot P(OC_2H_5)_3\}_2$; durch Einwirkung von Anilin oder Pyridin, welche wir mit R bezeichnen wollen, entstehen die beiden Isomeren

$$Cl_2 = Pt < {}^{P(OC_2H_5)_3}_{R} \quad \text{(labil, gelb)}$$

und

$$P(OC_2H_5)_3 \atop Cl > Pt < {}^{Cl}_{R} \quad \text{(stabil, weiß)},$$

durch Einwirkung von Ammoniak

$$\{Cl_2 \cdot Pt \cdot P(OC_2H_5)_3 \cdot 2NH_3\}_2 = \left\{\begin{matrix} NH_3 & & NH_3 \\ NH_3Pt & \cdot & PtNH_3 \\ P(OC_2H_5)_3 & & P(OC_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} Cl_4.$$

Aus der Verbindung $Cl_2Pt \cdot [P(OC_2H_5)_3]_2$ bildet sich durch Ammoniak

$$\left\{\begin{matrix} NH_3 \searrow & & P(OC_2H_5)_3 \\ & Pt < & \\ P(OC_2H_5)_3 \nearrow & & NH_3 \end{matrix}\right\} Cl_2.$$

Phosphorpentachlorid ist im Jahre 1810 von Davy entdeckt, und seine Zusammensetzung sechs Jahre später von Dulong festgestellt worden.

Darstellung. Es entsteht aus dem Trichlorid durch die direkte Aufnahme von Chlor, das man in einen ganz großen Kolben, an dessen Boden sich Trichlorid befindet, einleitet. Das Chlorgas wird von dem Trichlorid lebhaft absorbiert. Durch Kühlung ist die Reaktionswärme zu beseitigen. Die vollständige Umwandlung des PCl_3 macht sich dadurch bemerkbar, daß der Kolbeninhalt völlig trocken geworden ist und sich beim vorsichtigen Anwärmen und Schütteln von den Kolbenwänden vollständig ablöst. Natürlich läßt sich das Pentachlorid auch direkt aus Phosphor gewinnen, besonders leicht, wenn er in Lösungsmitteln wie Phosphorchlorür oder Schwefelkohlenstoff gelöst ist.

Aus Phosphorchlorür und chlorreichen Verbindungen anderer Elemente entsteht es ebenfalls, so z. B. aus Chlorschwefel neben Phosphorsulfochlorid, aus Thionylchlorid neben Phosphoroxy- und Phosphorsulfochlorid.

Eigenschaften. In reinem Zustande ist das Phosphorpentachlorid eine weiße, glänzende kristallinische Masse von eigenartigem, die Schleimhäute heftig reizendem Geruche.

Aus Lösungsmitteln kristallisiert es in rhombischen, nach anderen in quadratischen Tafeln. In den flüssigen Zustand geht es nur unter höheren Drucken über, da es bei Atmosphärendruck sublimiert, ehe der Schmelzpunkt erreicht ist. Im zugeschmolzenen Rohr schmilzt der Stoff bei 148° (Casselmann).

Schon bei gewöhnlicher Temperatur besitzt das Pentachlorid merklichen Dampfdruck. Der heftige Geruch und das Rauchen an der Luft beweisen das deutlich. Der Sublimationspunkt liegt über 140°.

Die Dampfdichte zeigt abnorme Verhältnisse. Sie ist weit kleiner als die aus der Formel des Pentachlorids berechnete. Der Dampf befindet sich nämlich im Dissoziationszustande. Eines von den Spaltungsprodukten ist das Chlor, das zeigt die Farbe des Dampfes, die mit zunehmender Temperatur

aus farblos in grün übergeht. Das geht auch hervor aus den Diffusionsversuchen, welche die Dissoziationsprodukte direkt zu untersuchen gestatten. Darnach zerfällt das Pentachlorid in Trichlorid und Chlor. Die Bildung des Pentachlorids aus diesen beiden Stoffen ist also umkehrbar und entspricht der Gleichung $PCl_3 + Cl_2 \rightleftarrows PCl_5$. Im Dampf besteht ein Gleichgewicht zwischen dem Pentachlorid und seinen Dissoziationsprodukten, welches von der Temperatur und, da der Vorgang mit einer Volumänderung verbunden ist, auch vom Drucke abhängig ist und sich aus der Dampfdichte berechnen läßt.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Messungen von Cahours, welcher bei verschiedenen Temperaturen die Dampfdichten unter Atmosphärendruck bestimmte und daraus den Dissoziationsgrad berechnete:

Temperatur	Dampfdichte	Prozent der Zersetzung
182°	5,08	41,7
190°	4,99	44,3
200°	4,85	48,5
230°	4,80	67,4
250°	4,00	80,0
274°	3,84	87,5
288°	3,67	96,2
300°	3,65	97,3

Die Beobachtung von Wurtz, daß die Dampfdichte des Pentachlorids in einer Atmosphäre von Trichlorid weit größer ist, ja unter Umständen von dem normalen Wert 7,2 nur wenig abweicht, — er beobachtete 6,80 bis 7,42 — steht mit der Forderung des Massenwirkungsgesetzes im Einklang, daß bei Anwesenheit eines Überschusses eines der Dissoziationsprodukte die Dissoziation zurückgeht.

Über 300° ist die Dissoziation nahezu vollständig. Das Ansteigen mit der Temperatur entspricht der exothermen Bildung des Pentachlorids aus $PCl_3 + Cl_2$; sie erfolgt unter Entwicklung von 29,7 Cal. Bei der direkten Bildung der festen Verbindung aus den Elementen werden 105,0 Cal entwickelt (Thomsen), 109,2 Cal (Berthelot und Longuinine).

Die Reaktionsfähigkeit des Phosphorpentachlorids ist sehr groß. Das chemische Potential des Chlors im Phosphorpentachlorid liegt offenbar dem des freien Chlors sehr nahe. Viele Metalle werden auf diese Weise in Chloride übergeführt, als Nebenprodukt entsteht Phosphorchlorür. Cadmium und Zink lassen sich so in Chloride verwandeln, bei letzterem entsteht allerdings bei höheren Temperaturen außerdem Zinkphosphid. Eisen wird in ein Gemisch von Chlorür und Chlorid verwandelt. Selbst Gold und Platin lassen sich so chlorieren.

Phosphorpentachlorid wird häufig verwendet, um Hydroxyl durch Chlor zu ersetzen. Unter diesem Gesichtspunkte kann man die Wechselwirkung zwischen Wasser und Pentachlorid betrachten, welche Chlorwasserstoff und Phosphorsäure liefert, entsprechend der Gleichung

$$PCl_5 + 4H_2O = 5HCl + H_3PO_4.$$

Die Umsetzung ist sehr heftig, von starker Wärmeentwicklung begleitet; nach Berthelot liefert sie 118,9 Cal, nach Thomsen 123,4 Cal.

Läßt man das Wasser allmählich einwirken, etwa in Form von Wasser-

dampf, so setzen sich nur zwei Chloratome mit Hydroxyl um, es resultieren Phosphoroxychlorid und Chlorwasserstoff.

Auch Hydroxylgruppen in Säuren lassen sich auf diesem Wege durch Chlor ersetzen. Phosphorpentachlorid spielt in der organischen Chemie als Chlorierungsmittel eine große Rolle. Aus den Säuren entstehen Säurechloride. Schwefelsäure z. B. gibt Chlorsulfosäure, Essigsäure Acetylchlorid usw.

$$2H_2SO_4 + PCl_5 = POCl_3 + 2SO_3HCl + H_2O.$$

Die Säureanhydride geben mit Phosphorchlorid ebenfalls Säurechlorid und Phosphoroxychlorid. Aldehyde und Ketone tauschen ihren Sauerstoff gegen Chlor aus, Alkohole gehen in gechlorte Kohlenwasserstoffe über.

Schwefeldioxyd zerfließt mit Pentachlorid zu einem Gemisch von Thionylchlorid $SOCl_2$ und Phosphoroxychlorid, Selendioxyd verhält sich ganz analog. Schwefeltrioxyd wird in Pyrosulfurylchlorid übergeführt usf.

Mit Ammoniak entsteht eine große Reihe verschiedener stickstoffhaltiger Derivate der Phosphorsäure.

Schwefelmetalle wirken bei höheren Temperaturen auf Phosphorpentachlorid ein, neben Phosphorsulfochlorid entstehen Chlorschwefel und Metallchlorid.

Phosphorpentachlorid vermag sich mit vielen chemischen Verbindungen, vor allen Dingen mit Chloriden zu Molekularverbindungen zu vereinigen. Einige dieser sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. In ihren Typen läßt sich keine besondere Regel erkennen.

$PCl_5 \cdot 8NH_3$	$(PCl_5)_2 \cdot TiCl_4$	$(PCl_5)_2 \cdot Cr_2Cl_6$
$PCl_5 \cdot JCl$	$(PCl_5)_2 \cdot SnCl_4$	$(PCl_5)_2 \cdot MoCl_4$
$(PCl_5)_2 \cdot AsCl_3$	$(PCl_5)_2 \cdot HgCl_2$	$(PCl_5)_2 \cdot WoCl_4$
$(PCl_5)_2 \cdot SbCl_5$	$(PCl_5)_2 \cdot Al_2Cl_6$	$(PCl_5)_2 \cdot PtCl_4$.
$(PCl_5)_2 \cdot SeCl_4$	$(PCl_5)_2 \cdot Fe_2Cl_6$	

Phosphorbromür. Bei der Darstellung von Phosphorbromür läßt man das Brom auf den Phosphor stets in verdünntem Zustande einwirken, da die beiden Elemente sonst zu heftig aufeinander einwirken. Kleine Phosphorstückchen auf flüssiges Brom geworfen, können gefährliche Explosionen hervorrufen. Man kann Lösungen von Brom in Schwefelkohlenstoff langsam in eine Auflösung von Phosphor in dem gleichen Lösungsmittel eintropfen lassen oder auch Bromdampf durch einen Kohlensäurestrom über geschmolzenen Phosphor leiten. Die Einwirkung zeigt sich in der Entfärbung der Bromlösung.

Nach Christomanos erhält man das Tribromid sehr leicht, wenn man zu weißem Phosphor, welcher mit thiophenfreiem Benzol überschichtet ist, Brom tropfen läßt.

Sehr bequem ist auch die Darstellung aus Brom und rotem Phosphor. Aus einem Tropftrichter läßt man auf roten Phosphor unter äußerer Kühlung Brom tropfen. Die Verbindung findet zunächst unter Feuererscheinung statt, die zunehmende Menge des Reaktionsprodukts verdünnt das folgende Brom und vermindert die Heftigkeit der Einwirkung allmählich so weit, daß man die weiteren Brommengen ziemlich schnell zugeben kann. Das gebildete Bromür wird von überschüssigem Phosphor abdestilliert.

Das Phosphortribromid ist eine wasserhelle bewegliche Flüssigkeit, welche an feuchter Luft stark raucht. Ihre Dichte bei 0° ist d_0 2,925 und d_4 2,9231. In der Nähe des Siedepunktes bei 172,9° 2,49541.

Der mittlere Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit ist 0,00091625. Nach Christomanos soll das Bromür bei —41,5° in den festen Zustand übergehen und blättrige Kristalle bilden. Der Siedepunkt liegt bei 175,3° unter einem Druck von 760,2 mm. Die kritische Temperatur wurde von Guldberg zu 441° bestimmt. Sein Lichtbrechungsvermögen ist für Natriumlicht $n_D = 1,6945$.

Das Bromür löst wie das Chlorür viele Stoffe auf, z. B. Phosphor und Jod.

Die Bildungswärme aus weißem Phosphor und Brom beträgt 44,8 Cal (Berthelot und Longuinine).

Reaktionen. Mit Sauerstoff gemengt verbrennt der Dampf bei ca. 200° zu Phosphorpentoxyd, Brom wird in Freiheit gesetzt. Chlor verdrängt das Brom ebenfalls aus dem Bromid.

Mit Wasser setzt es sich um unter Bildung von Bromwasserstoff und phosphoriger Säure. Bei tiefen Temperaturen erfolgt die Reaktion ziemlich langsam, so daß man sie messend verfolgen kann. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung ziemlich heftig. Die dabei freiwerdende Wärmemenge beträgt 64,1 Cal.

Metallchloride reagieren ebenfalls mit Phosphortribromid unter Bildung von Metallbromiden und Phosphorchlorür. Mit Schwefelwasserstoff soll Phosphorsulfid und Bromwasserstoff gebildet werden.

Auch Alkyle können das Brom partiell substituieren, es entstehen so eigentümliche organische Phosphorverbindungen. Ein Vertreter dieser Gruppe ist z. B. $PBr_2C_6H_5$.

Papier und Haut werden durch Phosphorbromür gelb gefärbt.

Von komplexen Verbindungen des Phosphorbromürs seien die Stoffe $PtBr_2 \cdot PBr_3$ und $PtBr_2 \cdot (PBr_3)_2$ genannt, die durch Wechselwirkung zwischen Pentabromid und Platinschwamm entstehen. Von ihnen leiten sich genau so wie von den korrespondierenden Chlorüren viele verschiedene Derivate ab, z. B. $PtBr_2 \cdot [P(OCH_3)_3]_2$ und das Oxydationsprodukt $PtBr_4 \cdot [O = P(OC_2H_5)_3]_2$.

Phosphorpentabromid, PBr_5, entsteht, analog dem Pentachlorid, durch Addition von Brom zu dem Tribromid.

Sehr merkwürdig ist die Entstehung bei der Einwirkung von Brom und Jod auf das Trichlorid. Die Reaktion liefert Phosphorpentabromid neben Chlorjod und läßt sich formulieren

$PCl_3 + J + 5Br = PBr_5 + JCl_3$ oder $PCl_3 + 3J + 5Br = PBr_5 + 5JCl$ (Gladstone).

An und für sich ist Brom nicht imstande, das Chlor aus dem Phosphorchlorür zu verdrängen, der freiwillig verlaufende Vorgang ist, wenigstens bei mäßigen Bromkonzentrationen, der umgekehrte. Chlor verdrängt das Brom aus dem Bromür. Alle diese Verdrängungen erfolgen jedoch nicht absolut vollständig, sondern es bleiben stets geringe Mengen der scheinbar verschwindenden Reagenzien im Gleichgewicht übrig, so z. B. etwas Cl_2 und PBr_3 in der Reaktion $2PBr_3 + 3Cl_2 \rightleftarrows 2PCl_3 + 3Br_2$. Wird nun hierbei freies Cl_2 durch zugefügtes Jod zu JCl gebunden, so wird seine Massenwirkung verringert und das Gleichgewicht zugunsten des anderen Stoffes PBr_3 auf der linken Seite verschoben, denn es ist nach dem Massenwirkungsgesetz

$$(PBr_3)_2 = \text{const.} \frac{(PCl_3)_2 \cdot (Br_2)_3}{(Cl_2)_3}.$$

Das Phosphorpentabromid bildet eine feste kristallinische, zitronengelbe

Masse, welche bei höheren Temperaturen in den flüssigen Zustand übergeht. Ein genauer Schmelzpunkt ist nicht bekannt. Aus dem Schmelzfluß scheiden sich beim Abkühlen rhombische Kristalle aus. Auch aus dem Dampf erhält man Kristalle und zwar bekommt man zwei verschiedene Modifikationen, je nachdem man ihn schnell oder langsam abkühlt. Im letzteren Falle erhält man rote, im ersteren gelbe Kristalle. Bei gewöhnlicher Temperatur befinden sich die roten Kristalle im labilen Zustande. Von selbst oder beim Reiben wandeln sie sich in die gelbe Form um.

Es liegt also allem Anschein nach ein Fall von Dimorphie vor, ob die beiden Modifikationen monotrop oder enantiotrop sind, ist allerdings bisher noch nicht festgestellt worden. Für die Ansicht, daß die rote Form ein höheres Bromid sei, liegt kein Beweis vor.

Die Bildungswärme des festen Pentabromids aus den Elementen beträgt 63,0 Cal (Ogier), aus Tribromid und Brom 14,3 Cal.

In ähnlicher Weise wie das Pentachlorid zerfällt auch das Pentabromid bei höheren Temperaturen in Tribromid und freies Brom. Die Dissoziation ist aber noch stärker als beim Pentachlorid. Durch Diffusion lassen sich die Produkte voneinander scheiden. Quantitative Bestimmungen über den Dissoziationsgrad fehlen aber bisher noch völlig.

Diese Dissoziation erfolgt nicht nur im Dampf, sondern auch in Lösungen, z. B. in Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Bei höheren Temperaturen nehmen die Lösungen die Farbe des Broms an und aus der Intensität der Färbung lassen sich Schlüsse auf die Konzentration der dissoziierten Moleküle machen.

Im übrigen ist das Verhalten des Bromids vollständig dem des Chlorids ähnlich. Es raucht an feuchter Luft, dabei bildet sich Oxybromid, welches mit mehr Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoff weiter zerfällt. Analog entsteht mit Schwefelwasserstoff Phosphorsulfobromid usw.

Durch Chlor wird das Brom verdrängt und es bildet sich Pentachlorid und Brom. Anders reagiert Jod, es entzieht dem Pentabromid zwei Atome Brom, neben Phosphorbromür entsteht Bromjod. Es tritt eine Verteilung des Broms zwischen Jod und Phosphor ein.

Auf Metalle wirkt es ein unter Bildung von Bromid und Phosphid, auf Metalloxyde unter Bildung von Bromid und Phosphaten.

Molekularverbindungen existieren ebenfalls, z. B. $PBr_5 \cdot 9NH_3$.

Phosphorchlorbromid, PCl_3Br_2. Bei dem Versuch, Brom an Phosphorchlorür zu addieren, beobachtet man, daß die Lösungsfähigkeit des Chlorürs für Brom beschränkt ist. Man erhält zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die eine eine Auflösung von Brom in Phosphorchlorür, die andere eine Auflösung von Phosphortrichlorid in Brom darstellt. Aus der letzteren scheidet sich bei tieferen Temperaturen eine kristallisierte Verbindung ab, deren Zusammensetzung der Formel PCl_3Br_2 entspricht. Diese Substanz schmilzt bei 35^0, wieder unter Bildung von zwei Flüssigkeitsschichten. Sie vermag noch weiter Brom aufzunehmen, es existieren die Additionsprodukte $PCl_3Br_2 \cdot Br_2$, $PCl_3Br_2 \cdot 2Br_2$ und $PCl_3Br_2 \cdot 3Br_2$, von denen die erste schöne, große, dunkelrote Kristalle mit blauem Reflex bildet und beim Schmelzen ebenfalls zwei Flüssigkeitsschichten liefert. Die Zersetzung mit Wasser führt zu Oxychlorid, Oxybromid, Chlor- und Bromwasserstoff.

Phosphorjodide. Jod und Phosphor vereinigen sich ebenfalls direkt miteinander, die entstehenden Verbindungen sind aber zum Teil anders zu-

sammengesetzt als die Chlor- und Bromverbindungen. Wir kennen zwar ein Trijodid, die Existenz einer Verbindung mit fünf Atomen Jod ist aber nicht sicher. Es wird das verständlich, wenn wir bedenken, daß Pentachlorid und Pentabromid bei höheren Temperaturen in Trihaloid und Halogen zerfallen und daß diese Spaltung beim Bromid erheblich weiter geht als beim Chlorid. Wir dürfen also erwarten, daß die Dissoziation sich mit zunehmendem Atomgewicht vergrößert, beim Pentajodid scheint schon bei gewöhnlicher Temperatur der Zerfall praktisch vollständig zu sein. Bei tiefen Temperaturen will man zwar seine Bildung beobachtet haben, bei 50° jedoch bildet sich keine Spur davon.

Außer dem Trijodid ist noch eine Jodverbindung mit geringerem Jodgehalt bekannt von der Zusammensetzung P_2J_4.

Phosphorjodür, P_2J_4, entsteht durch direkte Einwirkung der Elemente aufeinander. Die Vereinigung erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung und selbst bei Temperaturen von —24° ist die Reaktionsgeschwindigkeit noch erheblich. Man tut deshalb gut, die Reaktion durch ein Lösungsmittel zu mildern.

Eine gute Darstellungsmethode ist die folgende: Man trägt in eine Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff pro Atom P allmählich 2 Atome Jod in die Lösung ein. Ihre Farbe ist zunächst rotbraun, wird aber immer heller und schließlich orangerot. Beim Abkühlen oder nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Jodür in schönen, biegsamen, dünnen Prismen von beträchtlicher Länge.

Das Jodür entsteht ferner beim Schütteln einer Lösung von Phosphortrijodid mit Quecksilber (Besson), und bei der Einwirkung von Jod auf Phosphorwasserstoff (A. W. Hofmann).

Es besteht außerdem noch eine ältere Angabe, wonach sich dieser Stoff bildet, wenn Jod in Eisessiglösung auf Phosphorchlorür einwirkt. Die Entstehungsweise erscheint zunächst unmöglich, die Substitution von Chlor durch Jod ist ja ein Vorgang, welcher mit einer Vermehrung der freien Energie verknüpft ist. Die Reaktion ist aber denkbar, wenn zu gleicher Zeit eine andere damit gekoppelt wird, welche unter Verminderung der freien Energie verläuft. Ein solcher Prozeß ist die Bildung von Chlorjod, die Reaktion erfolgt also wahrscheinlich entsprechend der Gleichung

$$2PCl_3 + 10J = P_2J_4 + 6JCl.$$

Wir hätten hier also ein Pendant zu dem oben (S. 416) ausführlich besprochenen Vorgang

$$PCl_3 + 3J + 5Br = PBr_5 + 3JCl.$$

Das Phosphorjodür schmilzt bei 110° zu einer hellroten Flüssigkeit, welche bei höheren Temperaturen verdampft. Aus der Dampfdichte hat sich das Molekulargewicht ermitteln lassen, die Formel ist zu schreiben P_2J_4. Beobachtet wurde die Dampfdichte 18,0 bis 20,2, während sich aus der Formel 19,7 berechnet.

In Schwefelkohlenstoff löst sich das Phosphorjodür mit Leichtigkeit auf.

Die Vereinigung der festen Elemente erfolgt unter Entwicklung von 19,8 Cal pro Mol P_2J_4 (Ogier).

Bei der Sublimation des Jodürs unter vermindertem Druck (15 mm) soll sich ein Sublimat von Phosphortrijodid bilden und roter Phosphor zurückbleiben.

Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, als Reaktionsprodukte treten

auf: phosphorige Säure, Jodwasserstoff, Phosphorwasserstoff, bei geringer Wassermenge Jodphosphonium und ein gelber flockiger Körper, welcher von Hittorf als amorpher Phosphor, von Rüdorff als fester Phosphorwasserstoff angesprochen wird.

Erhitzt man das Jodür im Sauerstoffstrom, so tritt Jod aus und die Oxyde des Phosphors werden gebildet.

Mit Quecksilberchlorür reagiert das Phosphorjodür unter Bildung von Phosphorchlorür und Quecksilberjodür.

Phosphortrijodid, PJ_3. Das Trijodid erhält man auf ähnlichem Wege wie das Jodür, wenn man das anderthalbfache der oben angegebenen Jodmenge in die Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff einträgt. Beim Abkühlen durch eine Kältemischung kristallisiert der Stoff aus. Er bildet dunkelrote, große, säulenförmige Kristalle, welche bei 55° schmelzen. Von Besson wird der Schmelzpunkt zu 61° angegeben. Unter 15 mm Druck sublimiert das Jodid bei 100 bis 120°. Die Dampfdichte liegt zwischen 14,32 und 14,62. Aus der Formel PJ_3 ergibt sich 14,29. Bei höheren Temperaturen tritt Dissoziation ein, es bildet sich Jod und Jodür. Die Bildung aus den festen Elementen verläuft mit einer Wärmetönung von 10,9 Cal (Ogier).

Oxyde des Phosphors.

Die Sauerstoffverbindungen des Phosphors bilden sich bei der direkten Einwirkung von Sauerstoff oder Luft auf Phosphor. Wir kennen zwei Oxyde, welche so direkt entstehen, das sogenannte Trioxyd P_4O_6 und das Pentoxyd P_2O_5. Das Tetroxyd erhält man durch Erhitzen des Trioxyds.

In der Literatur findet man ferner Angaben über die Existenz eines weiteren Oxyds, dem nach Michaelis, Pitsch und v. Arend die Formel P_4O zukommen soll. Es hat sich aber herausgestellt, daß dieses vermeintliche Suboxyd nichts anderes ist als ein Gemisch von festem Phosphorwasserstoff ($P_{12}H_6$) und feinst verteiltem hellrotem Phosphor (vergl. hierzu das Kapitel „Phosphorwasserstoff $P_{12}H_6$“), welches durch mitgerissene Säuren des Phosphors verunreinigt ist.

Es werden eine ganze Zahl von verschiedenen Bildungsweisen für diesen Stoff aufgezählt, von denen die eine die Bildung aus den tiefroten Polyphosphidlösungen oben eingehend behandelt worden ist.

Die gelben Massen, welche sich bilden, wenn eine Auflösung von Phosphor in Phosphortrichlorid oder Äther der Oxydation an der Luft ausgesetzt wird, sind zuerst von Leverrier als Phosphorsuboxyd angesprochen worden. Von Schrötter und anderen ist jedoch die Einheitlichkeit der Substanz angezweifelt worden. Man nahm mit Recht an, daß sie ein Gemenge darstelle, in dem fein verteilter roter Phosphor eine Hauptrolle spiele.

Michaelis und Pitsch haben die Bildungsweisen des sogenannten Suboxyds näher studiert und auch neue aufgefunden. Sie erhielten es beim Behandeln von unterphosphoriger Säure oder von Ammoniumhypophosphit mit Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung und weiter in sehr reinem Zustande, wenn sie Phosphor unter Wasser belichteten.

Bei all diesen Entstehungsweisen scheint intermediär gebildetes Phosphortrioxyd, welches ja bekanntlich mit Wasser unter Bildung von rotem Phosphor, festem Phosphorwasserstoff, Phosphorsäure und phosphoriger Säure reagiert, die Ursache der Suboxydbildung zu sein.

Das sogenannte Suboxyd löst sich wie fein verteilter Phosphor und fester Phosphorwasserstoff in alkoholisch-wäßrigem Alkali auf, färbt sich wie hellroter Phosphor mit Ammoniak dunkel. Es ist sehr hygroskopisch. An feuchter Luft riecht es alsbald nach Phosphorwasserstoff. Es entzündet sich nicht von selbst, wenn man es im trocknen Zustand mäßig erwärmt. Feuchte Proben dagegen sind schon bei 90° selbstentzündlich.

Seine Dichte beträgt bei 4° 1,9116.

Ein wirkliches Phosphorsuboxyd aber existiert nicht.

Phosphortrioxyd, P_4O_6. Läßt man über geschmolzenen Phosphor, welcher sich in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas befindet, einen kräftigen trockenen Luftstrom streichen, so entzündet er sich und als Verbrennungsprodukte entstehen nebeneinander Phosphortrioxyd und Phosphorpentoxyd.

Zur Trennung der beiden Oxyde läßt man die Verbrennungsprodukte ein Messingsrohr passieren, welches durch warmes Wasser auf einer Temperatur von 60° gehalten wird. Durch ein in dem Rohr befindliches Glaswollfilter läßt sich das Pentoxyd zurückhalten, während das Trioxyd durch den Gasstrom weitergeführt wird und in einem gekühlten U-Rohr kondensiert werden kann (Thorpe und Tutton).

Krafft und Neumann gewinnen das Trioxyd durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf phosphorige Säure und reinigen es durch Sublimation im Vakuum.

Das Trioxyd bildet in der Kälte eine schneeweiße, wachsähnliche kristallinische Masse. Zuweilen erhält man sehr schön ausgebildete Kristalle. Sie gehören dem monoklinen System an, von Flächen sind an ihnen die Pinakoide $\infty P \infty$ (100) und $\infty P \infty$ (010), ferner mehrere Prismenflächen, die Domen und ein paar Pyramidenflächen beobachtet. Die Symmetrieebene ist die Ebene der optischen Achsen, die Auslöschungsschiefe 20°.

Bei 21° ist die Dichte des festen Stoffes, auf Wasser von 4° bezogen, 1,9431.

Er schmilzt bei 22,5° und geht in eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Ihre Dichte findet sich in der folgenden Tabelle:

Temperatur	24,8°	34,3°	60,2°	78,9°	109,4	173,1°
Dichte	1,9358	1,9192	1,8749	1,8442	1,7936	1,6897

Die Brechungsexponenten betragen für die Linie A 1,5311, H 1,5677, und für unendlich lange Wellen 1,5171, magnetische Rotation bei 24,75° 1,5832.

Die Flüssigkeit ist ein nahezu vollkommener Isolator für Elektrizität, ihr Leitungsvermögen ist kleiner als das des reinen Wassers. In der Nähe des Schmelzpunktes hat die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit den Wert 3,2, eine Absorption für elektrische Wellen ist nicht vorhanden (Banthien).

Die Flüssigkeit ist ziemlich flüchtig, ihre Dampfdrucke (s. Tabelle) sind von Banthien bestimmt.

Tension	2,7	3,0	4,1	4,9	6,0	8,0	9,5	11,9	18,4	37,5	50,8	72,5 mm
Temp.	22,4	26,2	30,8	34,8	40,8	46,6	50,0	54,7	64,4	70,0	70,7	71,8°

Tension	97,2	140,0	187,5	205,5	248,7	297,9	760 mm.
Temp.	72,8	77,1	80,7	82,8	88,6	91,2	173,1°.

Bei 173,1° liegt der Siedepunkt. Der Dampf besitzt die Dichte 7,7, so daß die Formel der Verbindung nicht P_2O_3, sondern P_4O_6 zu schreiben ist. Diese Formel hat sich auch bestätigen lassen durch die Ergebnisse der hygroskopischen Untersuchung des Stoffes in Benzollösung.

Auch im flüssigen Zustand ist das Molekulargewicht der Formel P_4O_6 entsprechend. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie hat normalen Wert.

Temperatur	Dichte (s)	Oberflächenspannung γ (Dynen)	Mol. Oberflächenenergie $\gamma\left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$	Temperaturkoeffizient
34,3	1,9192	36,58	863,26	
60,2	1,8749	33,16	794,08	2,6
78,9	1,8442	31,35	759,70	1,9
109,4	1,7936	27,76	685,30	2,4

Bei Temperaturen über 210° erfährt das Trioxyd eine Zerlegung in Phosphor und Phosphortetroxyd gemäß der Gleichung

$$2P_4O_6 = 2P + 3P_2O_4.$$

Durch Licht wird es ebenfalls zersetzt. Es färbt sich rot. Die rote Masse läßt sich durch Filtration entfernen. Das Filtrat wird vom Licht nicht mehr beeinflußt. Die Reaktion auf Licht zeigt sich nur bei Präparaten, welche der Destillation unterworfen waren.

Unter Sauerstoffaufnahme geht das Trioxyd in das höchste Oxyd über, die Erscheinungen, welche bei der langsamen Oxydation auftreten, erinnern lebhaft an die Phänomene, welche die langsame Verbrennung des Phosphors begleiten. Unter vermindertem Druck beobachtet man ein Leuchten, welches bei Atmosphärendruck aufhört. Es scheint also auch hier ein maximaler Leuchtdruck zu bestehen.

Dagegen besteht, soweit Beobachtungen vorliegen, keine obere Oxydationsgrenze, wenigstens bei Temperaturen über 40° nicht, bei denen die Oxydationsgeschwindigkeit erst bequem meßbar wird. Noch bei einem Partialdruck des Sauerstoffs von fast 3 Atmosphären ist die Geschwindigkeit beträchtlich und fügt sich dem Massenwirkungsgesetz. Beim trocknen Phosphortrioxyd erfolgt die Oxydation durch Sauerstoffatome, die Reaktion ist semimolekular und zwar über ein sehr großes Druckintervall. Abweichungen machen sich erst bei niederen Drucken bemerkbar. Den Reaktionsverlauf kann man aus der Tabelle erkennen:

Zeit t in Minuten	Druck p in mm	k = semimolekular
0	2102	
90	2026	198
240	1902	179
625	1651	155
1285	1332	118
1525	1232	116
2000	1053	111
3240	666	106
4565	345	111
5505	141	142
6045	31	234

Sehr merkwürdig ist die Fähigkeit des Trioxyddampfes, die Luft zu ionisieren. Bläst man etwas trioxydhaltiges Gas gegen den Zerstreuungskörper eines Elektroskops, so wird dieses sofort entladen. Das Phosphortrioxyd ist der wirksame Bestandteil der Phosphorluft (Schenck, Mihr und Banthien).

In einem Punkte aber besteht eine Abweichung gegenüber der Oxydation des Phosphors. Es entsteht kein Ozon. Ein Zusatz von Ozon zu der Luft oder dem Sauerstoff vermag aber auch hier den maximalen Leuchtdruck in die Höhe zu treiben.

Bei 70° geht die langsame Verbrennung in die heftige über.

In einer Chloratmosphäre tritt Entzündung ein. Mäßigt man die heftige Reaktion durch starke Abkühlung, so lassen sich als Reaktionsprodukte Phosphoroxychlorid und Metaphosphorsäurechlorid PO_2Cl isolieren.

Brom liefert in analoger Weise Phosphoroxybromid und Metaphosphorylbromid.

Jod wirkt nur äußerst langsam ein unter Bildung einer orangegelben festen Substanz unbekannter Natur. Indes ist diese Reaktion sehr unvollständig. Aus konzentrierten Lösungen erhält man Phosphorjodür P_2J_4.

Schwefel wird bei 160° in einer Kohlensäureatmosphäre direkt addiert unter Bildung von $P_4O_6S_4$, ganz ähnlich wirkt Selen.

Kaltes Wasser reagiert nur sehr langsam, das Reaktionsprodukt ist phosphorige Säure. Mit heißem Wasser und konzentrierten Alkalilösungen verläuft die Einwirkung sehr heftig, es entstehen dabei Phosphor, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

Salzsäuregas bewirkt eine Zersetzung im Sinne der Gleichung $P_4O_6 + 6HCl = 2PCl_3 + 2H_3PO_3$.

Das Phosphortrioxyd ist sehr giftig, die physiologischen Wirkungen sind denen des Phosphors ähnlich. Bei Tieren, welche mit diesem Stoffe vergiftet sind, beobachtet man Glykogenausscheidung in der Leber und Veränderungen der Gewebe.

Phosphortetroxyd, P_2O_4. Erhitzt man die Reaktionsprodukte, welche bei der langsamen Verbrennung des Phosphors entstehen, ein Gemisch von Trioxyd und Pentoxyd, in einem evakuierten Rohre auf eine Temperatur von 290°, so färbt sich die Masse rot unter Bildung von „Phosphorsuboxyd" und an die kühleren Stellen des Glasrohres sublimiert ein weißer kristallinischer Stoff, welcher nach folgender Gleichung aus dem Trioxyd entsteht,

$$2P_4O_6 = 3P_2O_4 + P \text{ (säure- und phosphorwasserstoffhaltig).}$$

Die Kristalle sind farblos, stark glänzend und zeigen ausgeprägte Doppelbrechung. Nach den Untersuchungen von Thorpe und Fletcher ist es sehr wahrscheinlich, daß sie dem tetragonalen System angehören, der Habitus ist würfelähnlich. Möglicherweise sind sie isomorph mit Antimontetroxyd in der Form des Cervantits.

Im Vakuum gehen sie bei ca. 180° in den gasförmigen Zustand über. Es ist bis jetzt eine Dampfdichtebestimmung noch nicht ausgeführt worden, so daß es zweifelhaft ist, ob dem Phosphortetroxyd die Formel P_2O_4 oder ein Vielfaches davon zukommt.

Das Tetroxyd ist äußerst hygroskopisch und löst sich in Wasser unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf. Die Lösung enthält phosphorige Säure und Phosphorsäure in äquimolekularen Mengen, analog also, wie N_2O_4 mit Wasser reagiert:

$$P_2O_4 + 3H_2O = H_3PO_4 + H_3PO_3.$$

Seiner Zusammensetzung nach könnte man es für das Anhydrid der Unterphosphorsäure $H_4P_2O_6$ halten, es hat sich jedoch diese Säure in der wäßrigen Lösung des Oxyds nicht nachweisen lassen.

Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Bei der lebhaften Verbrennung des Phosphors in Luft oder Sauerstoff entsteht der Hauptsache nach das Phosphorpentoxyd. Dieser Stoff ist so lange bekannt als der Phosphor selbst, richtige Vorstellungen über seine Natur erlangte man aber erst durch die Untersuchungen Lavoisiers 1777 und 1780 und durch die Arbeiten Scheeles, wel-

cher zuerst Phosphor in Phosphorsäure durch Oxydation mit Salpetersäure überführte.

Das Phosphorpentoxyd wird technisch durch Verbrennung von Phosphor in eisernen Trommeln gewonnen. Meistens benutzt man dabei den Apparat von v. Grabowski, welcher ein kontinuierliches Arbeiten gestattet.

Das so erhaltene Phosphorpentoxyd ist ein weißes, schneeartiges Pulver, ohne jeden Geruch. Meist ist es nicht ganz rein, es enthält etwas Trioxyd und wohl auch geringe Menge von Metaphosphorsäure, entstanden durch Aufnahme geringer Wassermengen. Von diesen Verunreinigungen kann man es leicht befreien, wenn man es in einem trocknen Sauerstoffstrome sublimiert.

Bei 250° erfolgt ziemlich schnell der Übergang in den gasförmigen Zustand. An kühleren Stellen setzen sich kleine, stark lichtbrechende, klinorhombische Kriställchen ab.

Erhitzt man das Phosphorpentoxyd auf höhere Temperaturen, z. B. im Dampf des siedenden Schwefels (440°), so tritt eine Veränderung der Masse ein. Die Flüchtigkeit nimmt stark ab und das Oxyd wird pulvrig und amorph. Diese neue Modifikaton soll zu der kristallisierten im Verhältnis der Polymerie stehen.

Bei Rotglut erleidet sie eine weitere Veränderung, die Masse wird glasig und diese glasige Form wird als eine zweite polymere betrachtet. Ob diese Anschauung richtig ist, oder ob es sich um Identität mit der pulvrig amorphen Modifikation handelt, die bei der höheren Temperatur weich wird, zusammenfließt und zu einem Glase erstarrt, läßt sich auf Grund des vorhandenen Beobachtungsmaterials nicht entscheiden.

Unter Weißglut ist sie flüchtig und aus dem Dampf scheidet sich beim Abkühlen kristallisiertes Oxyd aus.

Nach den Untersuchungen von Tilden und Barnett kommt dem Pentoxyd nach seiner Dampfdichte die Formel P_4O_{10} zu.

Das Phosphorpentoxyd phosphoresziert nach der Belichtung mit intensiv grünem Lichte. Man könnte vielleicht annehmen, daß eine Verunreinigung durch Trioxyd, welches sich unter Lichtentwicklung weiter oxydiert, die Ursache des Leuchtens ist. Da aber auch in sauerstofffreien Gasen und im vollständigen Vakuum Lichtentwicklung stattfindet, so hat man es mit einem Fall von Photoluminiszenz zu tun. Die Intensität des Lichtes nimmt mit abnehmender Temperatur zu. Bei —180° erhält man ein glänzendes Phänomen (Ebert und Hofmann).

Die Erscheinung klingt langsam ab, das Licht wird allmählich weißlich. Wie bei den meisten Phosphoreszenz- und Fluoreszenzerscheinungen sind auch hier die Wellen, welche die Phosphoreszenz erregen, stärker brechbar als die des Phosphoreszenzlichtes.

Die Bildung des Phosphorpentoxyds aus seinen Elementen entwickelt für das Mol P_2O_5 369,9 Cal (Thomsen), 369,4 (Giran).

Das Phosphorpentoxyd nimmt mit äußerster Begierde Wasser auf, um in Metaphosphorsäure überzugehen. Man benutzt es daher als energischstes Trockenmittel, besonders für Gase.

Die Lösung in Wasser erfolgt unter Zischen infolge starker Wärmeentwicklung. Die Wärmemengen sind für die verschiedenen Modifikationen des Pentoxyds verschieden, nach Giran gibt die kristallinische 40,79 Cal, die amorphe 33,81 Cal, die glasige 29,09 Cal.

Wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen vermag es Wasser zu ent-

ziehen. Aus vielen Säuren entstehen so Säureanhydride, aus Salpetersäure z. B. erhält man Stickstoffpentoxyd, durch Einwirkung auf konz. Schwefelsäure Schwefeltrioxyd usf. (Die Theorie der Anhydridbildung siehe Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie, 2. Aufl., S. 374.) Auch bei dieser Gelegenheit geht das Pentoxyd hauptsächlich in Metaphosphorsäure über.

Außer der Metaphosphorsäure entstehen bei der Einwirkung des Wassers auch noch andere Produkte. Die Metasäure nimmt weiter Wasser auf und geht in Pyro- und Orthosäure über.

Das Phosphorpentoxyd ist ein typisches Säureanhydrid und gibt alle Reaktionen eines solchen. Durch Einwirkung von Chlor- und Bromwasserstoff bilden sich das Chlorid bezw. Bromid der Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid und Oxybromid neben Metaphosphorsäure gemäß der Gleichung

$$P_4O_{10} + 3HCl = POCl_3 + 3HPO_3.$$

Durch Einwirkung von Ammoniak bildet sich ein kompliziertes Säureamid, die sogenannte Pyrophosphordiaminsäure.

Mit Phosphorpentachlorid setzt sich das Oxyd zu Phosphoroxychlorid um,

$$P_4O_{10} + 6PCl_5 = 10POCl_3.$$

Durch Kohle wird das Pentoxyd bei hoher Temperatur zu Phosphor reduziert. Leicht oxydable Metalle reagieren unter Bildung von Phosphiden, Phosphaten und Metalloxyden. Metalloxyde reagieren nur bei höherer Temperatur mit dem Phosphorpentoxyd. Mit Natriumoxyd erfolgt bei 100°, mit Bariumoxyd bei 250° eine heftige Reaktion. In beiden Fällen entstehen Phosphate.

Von Molekularverbindungen mit anderen Säureanhydriden kennt man die kristallinische Verbindung $P_2O_5 \cdot 3SO_3$ (R. Weber).

Die Säuren des Phosphors.

Die Oxyde des Phosphors vereinigen sich mit Wasser zu Hydraten, welche saure Eigenschaften besitzen. Ihre Zahl ist ziemlich groß, da die Oxyde meist sich mit Wasser in mehreren Verhältnissen verbinden.

Die bekannteste und wichtigste der entstehenden Säuren ist die Phosphorsäure, welche aus dem Pentoxyd P_4O_{10} durch Addition von sechs Molekülen Wasser entsteht. Sie ist die höchst hydrierte Säure; außer ihr existieren noch die Pyrophosphorsäure und die Metaphosphorsäure, zu deren Bildung aus dem Anhydrid vier bezw. zwei Moleküle Wasser erforderlich sind. Die Einwirkung erfolgt nach den Gleichungen

$$P_4O_{10} + 6H_2O = 4H_3PO_4 \text{ (Orthophosphorsäure)},$$
$$P_4O_{10} + 4H_2O = 2H_4P_2O_7 \text{ (Pyrophosphorsäure)},$$
$$P_4O_{10} + 2H_2O = 4HPO_3 \text{ (Metaphosphorsäure)}.$$

Die Mannigfaltigkeit wird noch durch den Umstand vermehrt, daß die Metaphosphorsäure bezw. die Metaphosphate in einer großen Zahl von verschiedenen isomeren Formen existieren, welche zueinander zum Teil im Verhältnis der Polymerie, zum Teil in dem der Metamerie stehen.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Phosphortrioxyd. Auch dieses reagiert, wenn auch weniger heftig, mit Wasser. Der Orthophosphorsäure entspricht die phosphorige Säure. Von der pyrophosphorigen Säure existieren nur die Salze, während die metaphosphorige bei der langsamen Oxydation des Phosphorwasserstoffs erhalten wurden. Die Beziehungen zu dem Anhydrid lassen sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken.

$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3 \text{ (phosphorige Säure)},$$
$$P_4O_6 + 4H_2O = 2H_4P_2O_5 \text{ (pyrophosphorige Säure)},$$
$$P_4O_6 + 2H_2O = 4HPO_2 \text{ (metaphosphorige Säure)}.$$

Der Unterphosphorsäure wird neuerdings die Formel H_2PO_3 zugesprochen Man könnte sie formal als Hydrat des Phosphortetroxyds P_2O_4 ansehen.

Ferner ist noch die unterphosphorige Säure bekannt von der Zusammensetzung H_3PO_2, von welcher ein Anhydrid bis jetzt mit Sicherheit nicht aufgefunden worden ist.

Sie unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Orthophosphorsäure und von der phosphorigen Säure durch einen Mindergehalt an Sauerstoff und es besteht bei ihr sowohl als bei der phosphorigen Säure ein starkes Bestreben, in die sauerstoffreichste Verbindung überzugehen. Sie sind beide kräftige Reduktionsmittel.

Alle drei Säuren enthalten drei Wasserstoffatome, deren Rolle aber sehr verschieden ist. Während bei der Phosphorsäure alle drei Wasserstoffatome ionisierbar sind, während die Phosphorsäure eine dreibasische Säure ist, sind bei der phosphorigen Säure nur zwei, bei der unterphosphorigen nur ein Wasserstoffatom als Ion abspaltbar. Die phosphorige Säure ist zweibasisch, die unterphosphorige nur einbasisch.

Diese Tatsache ist auffällig und es sind mehrfach Untersuchungen unternommen worden, um die Konstitution der Säuren und ihre gegenseitigen Beziehungen aufzuklären. Die rationellen Formeln für die drei Säuren pflegt man zu schreiben

$$O{=}P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}, \quad O{=}P\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix} \quad \text{und} \quad O{=}P\begin{matrix}OH\\H\\H\end{matrix}$$

indem man annimmt, daß nur solche Wasserstoffatome als Ionen auftreten können, welche in Hydroxylgruppen enthalten sind. Die Schlüsse über die Konstitution pflegt man gewöhnlich aus dem Verhalten der Ester bei der Verseifung zu ziehen. Äthoxylgruppen werden dabei in Form von Alkohol abgespalten, während Alkyl, welches an Stelle von direkt gebundenem Wasserstoff getreten ist, sich nach der Verseifung noch als Bestandteil des Anions auffindet.

Eine derartige Beweisführung ist indes nicht bündig, da viele sauerstoffärmere Säuren, vergl. z. B. die schweflige Säure, mehr als einen Ester liefern. Die Säuren vermögen öfter in mehrere tautomeren Formen, welche in Lösung offenbar miteinander im Gleichgewicht stehen, zu reagieren.

Die Abnahme der Basizität der Säuren des Phosphors bei Abnahme der Sauerstoffatome läßt sich gut vom Standpunkt der Wernerschen Theorie (vergl. Zeitschr. f. anorg. Chem., Bd. 8) darstellen, wenn man die Säuren als komplexe Verbindungen betrachtet.

Das Anion der Phosphorsäure kann man sich bestehend denken aus einem Phosphoratom, welchem als Neutralteile vier Sauerstoffatome koordiniert sind. Die Koordinationszahl des Phosphors ist also vier. Die Formel der Phosphorsäure wäre darnach zu schreiben

$$\left(\begin{matrix}O\\OPO\\O\end{matrix}\right)^{'''}\begin{matrix}H^{\cdot}\\H^{\cdot}\\H^{\cdot}.\end{matrix}$$

Neutralteile sind nun nicht allein durch Neutralteile, sondern auch durch

Ionen substituierbar. Die Untersuchungen über die komplexen Metallionen haben gelehrt, daß eine Substitution letzterer Art stets verbunden ist mit einer Änderung der Wertigkeit des komplexen Ions. Substituieren wir im Anion der Phosphorsäure ein Sauerstoffatom durch ein Wasserstoffion, so erhalten wir die Formel der nur noch zweibasischen phosphorigen Säure

$$\left(\begin{matrix} O \\ OPO \\ H \end{matrix}\right)'' \begin{matrix} H^{\cdot} \\ H^{\cdot}. \end{matrix}$$

Eine Wiederholung des Substitutionsverfahrens führt zu der einbasischen unterphosphorigen Säure

$$\left(\begin{matrix} O \\ HPO \\ H \end{matrix}\right)' H^{\cdot}$$

Eine nochmalige Substitution würde einen elektrisch neutralen Stoff von der Form

$$\left(\begin{matrix} O \\ HPH \\ H \end{matrix}\right)$$

liefern. Eine Verbindung dieser Form existiert nicht, wohl aber Alkylderivate derselben, wie $(CH_3)_3PO$ und $(C_2H_5)_3PO$. Es sind das die sogenannten Phosphinoxyde, welche tatsächlich indifferente Körper sind.

Bei der Substitution des letzten Sauerstoffatoms muß der elektrische Charakter des ursprünglichen Anions umschlagen, das vierfach substituierte Anion muß zum einfach geladenen Kation werden, wir kommen zu den Phosphoniumverbindungen

$$\left(\begin{matrix} H \\ HPH \\ H \end{matrix}\right)^{\cdot} J'$$

Das Phosphoniumkation existiert sicher in stark sauren Lösungen und aus den Leitfähigkeiten der substituierten Alkylphosphoniumverbindungen ergibt sich, daß sie in ein phosphorhaltiges Kation und ein Anion vollständig zerfallen sind.

Die Reihe PO_4''', PO_3H'', PO_2H_2', R_3PO, $H_4P^{\cdot}$ läßt sich in allen Stücken vergleichen mit der von Werner und Miolati untersuchten Reihe komplexer Platinichlorid-Ammoniakverbindungen.

Unterphosphorige Säure, H_3PO_2. Erhitzt man Phosphor mit Lösungen von Hydroxyden der Alkalien oder der alkalischen Erden, so bildet sich Phosphorwasserstoff und ein Salz der unterphosphorigen Säure. Am besten verwendet man zur Darstellung Barytwasser. Das unterphosphorigsaure Barium ist durch Kristallisieren leicht zu reinigen und setzt sich mit Schwefelsäure unter Bildung der freien Säure um. Sie ist schon im Jahre 1816 von Dulong entdeckt worden, ihre Zusammensetzung hat jedoch erst Rose ermittelt.

Zweckmäßig löst man ein Mol des reinen Barytsalzes in 5 Litern Wasser und setzt dazu ein Mol Schwefelsäure, welche mit der vierfachen Menge Wassers verdünnt ist. Den Bariumsulfatniederschlag läßt man absitzen und dampft dann die klare überstehende Flüssigkeit bis zu einem Zehntel ihres Volumens in einer Porzellanschale ein. Die weitere Konzentration muß in einer Platinschale geschehen. Man läßt die Temperatur allmählich bis 105° steigen. Nach Marie kann man auch vom Natriumsalz ausgehen, welches man bei 100° trocknet und unter Kühlung mit der theoretischen Menge

möglichst konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach zweitägigem Stehen zieht man die Säure mit absolutem Alkohol aus und destilliert diesen zuletzt im Vakuum ab. Die warme Masse wird dann, um sie von einer kleinen Menge eines festen Stoffes zu befreien, in eine zweite Platinschale filtriert und dort weiter konzentriert. Man hält die Temperatur dabei unter 138°. Beim Abkühlen erstarrt die Lösung beim Animpfen mit einem Kriställchen, häufig schon von selbst oder beim Reiben zu einer kristallinischen Masse.

Die feste unterphosphorige Säure ist vollkommen farblos und kristallisiert in schönen großen Blättern, welche sich auch mit Leichtigkeit aus sehr konzentrierten Lösungen der Säure abscheiden.

Bei 17,4° schmilzt sie zu einer zähen Flüssigkeit. Durch fraktionierte Kristallisation und sorgfältiges Trocknen über Phosphorsäureanhydrid erhielt Marie Präparate mit dem höheren Schmelzpunkt 26,5°. Die Dichte der Schmelze bei 18,8° ist 1,493. Die Schmelzwärme ist 35 cal pro 1 g; die molekulare Schmelzwärme also 2,4 Cal (Thomsen).

In Wasser löst sie sich mit Leichtigkeit auf. Im festen Zustande unter Absorption von 0,17 Cal, im flüssigen unter Entbindung von 2,410 Cal (Thomsen). Die Bildungswärme der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen beträgt für die flüssige 137,7 Cal, für die feste 140,0 Cal und für die gelöste 139,8 Cal (Thomsen).

Die Lösung reagiert sauer. Von den drei Wasserstoffatomen der Säure vermag aber nur eins in wesentlichem Maße als Ion aufzutreten, sie ist einbasisch. Nach der Größe ihrer elektrischen Leitfähigkeit gehört sie zu den mittelstarken Säuren. In den folgenden Tabellen sind die molekularen Leitfähigkeiten der unterphosphorigen Säure für verschiedene Temperaturen (in den Einheiten von Kohlrausch und Holborn) zusammengestellt.

Molekulare Leitfähigkeit bei 25°.

v	Λ	v	Λ
2	140	64	312
4	172	128	335
8	207	256	352
16	245	512	361
32	281	367	367

Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur.

t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$	t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$	t	λ	$\frac{d\lambda}{dt}$
25°	118,7	+0,66	54°	128,9	—0,08	79°	123,1	—0,5
34	124,6	+0,36	59	128,5	—0,13	83	121,1	—0,47
39	126,4	0,24	65	127,7	—0,23	87	119,2	—0,42
44	127,6	0,18	71	126,3	—0,4	91	117,5	
49	128,5	0,08	75	124,7	—0,4			

Diese ungewöhnlichen Verhältnisse haben ihren Grund darin, daß die elektrolytische Dissoziation mit steigender Temperatur bei der unterphosphorigen Säure abnimmt, denn der andere Faktor, welcher die Leitfähigkeit bedingt, die Ionenbeweglichkeit, steigt bei Temperaturzunahme stets und erhöht

die Leitfähigkeit. Dieser Einfluß muß also durch die Abnahme der Ionisation noch überkompensiert werden.

Ist der Temperaturkoeffizient der Ionisation negativ, so fordert die Thermodynamik, daß die Wärmetönung beim Zerfall in Ionen eine positive Größe ist. Sie läßt sich aus jenem Koeffizienten berechnen und ergibt

bei 21,5°: 3,21 Cal,
bei 35°: 3,656 Cal.

Die unterphosphorige Säure zerfällt also in ihre Ionen unter Wärmeentwicklung. Sie ist vergleichbar einer endothermischen Verbindung, welche sich ebenfalls unter Wärmeentwicklung zersetzt. Die Ionisationswärme ist übrigens selbst von der Temperatur abhängig.

Diese Tatsachen haben Licht verbreitet über eine weitere Eigentümlichkeit der unterphosphorigen Säure. Während die schwächeren Säuren im allgemeinen eine kleinere Neutralisationswärme zeigen als die starken, übersteigt die Neutralisationswärme der unterphosphorigen Säure nicht unbeträchtlich den Wert für die starken Säuren 13,520 Cal.

Die Ionisationswärme steht zu der Neutralisationswärme in naher Beziehung. Bezeichnet man die letztere mit N, den in Ionen zerfallenen Teil der Säure mit d, die Dissoziationswärme mit q, so gilt die Gleichung

$$N = 13{,}520 - (1-d)\,q.$$

Mit Hilfe dieser Gleichung ist N aus der Ionisationswärme und aus dem Ionisationsgrad berechnet und mit dem von Thomsen bei der Neutralisation der Säure mit Natronlauge beobachteten Werte verglichen worden. Die Daten sind die folgenden:

Temperatur	d	(1—d) q	N ber.	N beob.
21,5°	0,449	—1,769 Cal	15,289 Cal	15,316 Cal
35	0,397	—2,207 Cal	15,727 Cal	—

Die Neutralisationswärme ist also größer als 13,520 Cal, weil die Ionisationswärme negativ ist. Ähnliche Verhältnisse finden sich bei der Phosphorsäure und der Flußsäure wieder.

Molekulare Leitfähigkeit bei 18° und 52°.[5])

$m = \frac{1}{v}$	Λ_{18}	Λ_{52}
0,5	134,7	153,4
0,25	161,1	—
0,1	203,2	243,4
0,05	232,6	—
0,01	275,8	379,3
0,001	336,7	505,9
1 : ∞	349,5	541,8

Die Leitfähigkeit ist also stark abhängig von der Temperatur. Nach den Messungen von Arrhenius besteht für die Lösungen der unterphosphorigen Säure ein Maximum der Leitfähigkeit, welches für die von ihm gewählte Lösung (1,914 normal) zwischen 54 und 55° liegt. Bis zu dieser Temperatur steigt die Leitfähigkeit, oberhalb derselben nimmt sie mit steigender Temperatur ab.

Die Bildungswärme der unterphosphorigen Säure aus ihren Elementen in Gegenwart von Wasser beträgt 27,3 Cal.

$$2P + O + 3H_2O + aq = 2PO_2H_3 \cdot aq + 2 \cdot 27{,}3 \text{ Cal.}$$

Beim Erhitzen zersetzt sich die wasserfreie Säure vollständig in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

$$2H_3PO_2 = PH_3 + H_3PO_4.$$

Diese Reaktion soll sich nach Marie in zwei Stufen vollziehen, zwischen 130 und 140° geht die unterphosphorige Säure zunächst in phosphorige und Phosphorwasserstoff über gemäß der Gleichung

$$3H_3PO_2 = 2H_3PO_3 + PH_3,$$

bei höheren Temperaturen, zwischen 160 und 170°, erfolgt dann weiter die Zersetzung der phosphorigen Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

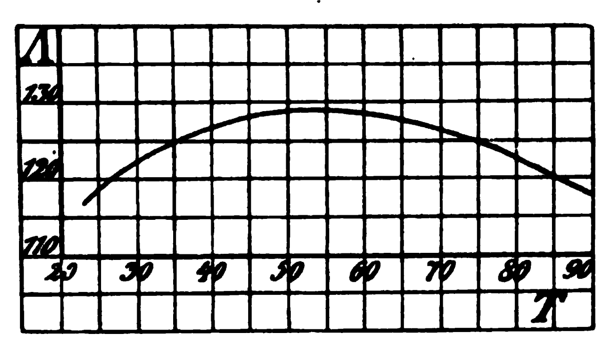


Fig. 3.

In wäßriger Lösung läßt sich die unterphosphorige Säure mit Zink und Salzsäure zu Phosphorwasserstoff reduzieren. Andererseits nimmt sie leicht Sauerstoff auf, um in phosphorige bezw. Phosphorsäure überzugehen. Diese Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung. Die Oxydation in wäßriger Lösung zu phosphoriger Säure liefert 87,8 Cal.

Die Stellung des Anions der unterphosphorigen Säure in der Reihe der Oxydations- und Reduktionsmittel läßt sich aus dem Potentialsprung, welchen eine Lösung des Natriumsalzes gegen eine Platinelektrode ergibt, entnehmen. Die Kette $Pt | 0{,}2 NaH_2PO_2 KCl HgCl | Hg$ hat nach Neumanns Messungen eine Potentialdifferenz von —0,044 Volt. Gegen die Wasserstoffelektrode würde die Hypophosphitelektrode eine Differenz von 0,264 Volt besitzen. Da bie Konzentration und die Art der Oxydationsprodukte nicht angegeben ist, so läßt sich an und für sich mit diesen Werten wenig anfangen. Das Natriumhypophosphit steht also unter den angegebenen Bedingungen in der Reihe der Reduktionsmittel unter dem Wasserstoff; es hat schwächer reduzierende Eigenschaften als dieser.

Bei höheren Temperaturen und in Gegenwart von Hydroxylionen nimmt jedoch, wie bei allen Reduktionsmitteln, die Stärke der Reduktionswirkung zu. Konzentrierte, stark alkalische Lösungen von Hypophosphiten sind imstande, Wasserstoffionen zu entladen, Wasserstoff zu entwickeln.

Daß die Edelmetalle Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Salzen gefällt werden, ist ohne weiteres zu erwarten, da die Potentialsprünge dieser Metalle gegen die Lösungen ihrer Salze weit höhere negative Werte besitzen

als das Hypophosphit. Für die unterphosphorige Säure charakteristisch ist das Verhalten gegen Kupfersalzlösungen, aus denen bei der Reduktion roter Kupferwasserstoff gefällt wird.

Bei diesen Reduktionen geht die unterphosphorige Säure in phosphorige über. Starke Oxydationsmittel dagegen, wie Chlor, Brom, Salpetersäure usw., verwandeln sie in Phosphorsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure wird durch die wasserfreie Säure ebenfalls reduziert; es entstehen bei diesem Vorgang Schwefeldioxyd, Schwefel und Phosphorsäure. Die Reaktion mit schwefliger Säure liefert Schwefel und phosphorige Säure.

Mit den Chloriden des Phosphors setzt sie sich nach den folgenden Gleichungen um

$$3H_3PO_2 + PCl_3 = 2H_3PO_3 + 3HCl + P_2,$$
$$H_3PO_2 + PCl_5 = 2POCl_3 + 2PCl_3 + 3HCl,$$
$$3H_3PO_2 + 3POCl_3 = 3H_3PO_3 + PCl_3 + 6HCl + P_2.$$

Die unterphosphorige Säure bildet als einbasische Säure nur eine einzige Reihe von Salzen, welche den Namen Hypophosphite führen.

Sie entstehen durch Umsetzen des Bariumhypophosphits mit Metallsulfatlösungen, die Salze der Alkalien und alkalischen Erden durch Kochen der Hydroxyde mit Phosphor. In neutraler Lösung sind sie bei Luftabschluß beständig, in alkalischer Lösung gehen sie allmählich unter Wasserstoffentwicklung in Phosphite über.

In Wasser sind alle, selbst die der Schwermetalle, leicht, in Alkohol einige löslich. Darnach scheint ihr Anion H_2PO_2' eine erhebliche Elektroaffinität zu besitzen, die diejenige des Phosphations PO_4''' jedenfalls wesentlich übertrifft.

Von Hydraten sind bekannt mit $1H_2O$: LiH_2PO_2, NaH_2PO_2, $Ba(H_2PO_2)_2$, $Zn(H_2PO_2)_2$, $Mn(H_2PO_2)_2$; mit $3H_2O$: $Cr_2(H_2PO_2)_6$; mit $6H_2O$: $Mg(H_2PO_2)_2$, $Zn(H_2PO_2)_2$, $Co(H_2PO_2)_2$, $Ni(H_2PO_2)_2$.

Beim trocknen Erhitzen liefern alle Salze Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Pyro- bezw. Metaphosphate. Sie gehören also zu den Stoffen, die von selbst in eine höhere, keine niedrigere Oxydationsstufe zerfallen. Die Oxydation mit Salpetersäure verläuft bei vielen der Hypophosphite explosionsähnlich.

Salz	Farbe	Kristallform	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in Alkohol
$Li \cdot H_2PO_2 \cdot H_2O$	farblos	monoklin	—	—
$Na \cdot H_2PO_2 \cdot H_2O$	„	perlglänzende, rektanguläre Tafeln	sehr leicht	leicht
$K \cdot H_2PO_2$	„	undeutl. krist.	sehr zerfließl.	leicht
$NH_4 \cdot H_2PO_2$	„	große hexagonale Blätter	leicht	„
$Ca(H_2PO_2)_2$	„	dünne monokline Blättchen	kalt 1 : 6 heiß ähnlich	unlöslich
$Sr \cdot (H_2PO_2)_2$	„	Rinden u. Warzen	leicht	„
$Ba(H_2PO_2)_2$	„	quadr. Tafeln	—	—
$Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$	„	biegsame, perlglänzende Nadeln monoklin	kalt 1 : 3,5 kochend 1 : 3	„ „
$Mg(H_2PO_2)_2 \cdot 6H_2O$	„	verwitternde, große Oktaeder	leicht	—

Salz	Farbe	Kristallform	Löslichkeit in Wasser	Löslichkeit in Alkohol
$Be(H_2PO_2)_2$	farblos	amorph	leicht	—
$Zn(H_2PO_2)_2 \cdot 1\,H_2O$	"	rhomboedrisch	"	—
$Zn(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$	"	reg. Oktaeder	"	—
$Co(H_2PO_2)_2$	"	?	"	—
$Mn(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$	hellrosa	Skalenoëder oder monokline Säulen	"	—
$Co(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$	rot	Oktaeder	"	—
$Ni(H_2PO_2)_2 \cdot 6\,H_2O$	grün	Oktaeder u. Würfel	"	—
$Fe(H_2PO_2)_2 \cdot XH_2O$	hellgrün	Oktaeder	"	—
$Fe_2(H_2PO_2)_3$	weiß	—	"	—
$Cr_2(H_2PO_2)_3 \cdot 3H_2O$	dunkelgrün	amorph		
Al-Salz ?	weiß	weiß		
Pb-Salz				

Isomere, die Schick am Ba-Salz beobachtet zu haben glaubte, existieren nach Gorke nicht.

Außerdem existieren noch einige Doppelsalze, z. B. ein Kobaltocalciumhypophosphit $Ca_2Co(H_2PO_2)_6 \cdot 2H_2O$ (rote Oktaeder), schnell verwitternd, ferner ein Cadmiumcalcium- und ein Eisenoxydul-Cadmiumsalz, welche aber wohl ebensogut Gemische sein könnten.

Ester der unterphosphorigen Säure darzustellen, ist bisher noch nicht gelungen. Dagegen gibt es andere Alkylderivate der unterphosphorigen Säure, in denen der Wasserstoff des Anions substituiert ist, es sind das die Alkylphosphinsäuren. Sie entstehen bei der Oxydation der sekundären Phosphine durch rauchende Salpetersäure. Als Beispiel sei die Dimethylphosphinsäure genannt, welche die Formel $(CH_3)_2PO_2H$ besitzt, bei 76° schmilzt und unzersetzt verdampft.

Phosphorige Säure, H_3PO_3. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft bildet sich neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure in der Hauptsache phosphorige Säure. Es ist indessen mit großen Schwierigkeiten verknüpft, die einzelnen Bestandteile dieses Gemenges voneinander zu trennen.

Man benutzt zur Reindarstellung der phosphorigen Säure die Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser. Die starke Wärmeentwicklung erfordert langsame Mischung und Kühlung. Zur Vertreibung des HCl dampft man die Flüssigkeit schließlich im Ölbade bis 180° ein. Sie erstarrt beim Abkühlen meist von selbst, sicher durch Kristallkeime.

An Stelle von Wasser kann man auch Oxalsäure zur Zerlegung des Phosphortrichlorids verwenden. Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung

$$3H_2C_2O_4 + PCl_3 = H_3PO_3 + 3CO_2 + 3CO + 3HCl.$$

Man erwärmt ein Gemisch von Oxalsäure und Phosphortrichlorid im Reaktionsverhältnis in einer Retorte am Rückflußkühler. Die Umsetzung ist beendigt, wenn das Schäumen aufgehört hat. Der Rückstand, in der Wärme eine farblose Flüssigkeit, erstarrt beim Abkühlen.

Weitere Methoden sind prinzipiell nicht von den angegebenen verschieden.

Die feste phosphorige Säure ist eine farblose kristallinische Masse. Beim langsamen Erstarren bilden sich aus dem Schmelzfluß große durchsichtige Kristalle, über deren kristallographische Verhältnisse aber nirgends Angaben gemacht sind.

Bei 71,1° schmilzt die feste Masse zu einer klaren, etwas sirupösen Flüssigkeit, welche sich leicht unterkühlen läßt. Die unterkühlte Schmelze besitzt bei 21,2° die Dichte 1,651. Bei 18° beträgt die Schmelzwärme 37,44 Cal pro g, für 1 Mol 3,1 Cal.

In Wasser löst sich die flüssige und die feste Form mit Leichtigkeit auf. Aus feuchter Luft wird mit Begierde Wasser angezogen. Die feste Säure löst sich unter Absorption von 0,13 Cal, die flüssige, unterkühlte unter Entbindung von 2,96 Cal (Thomsen). Daraus folgt die Schmelzwärme 3,09 Cal, alles pro Mol.

Die Lösung reagiert sauer. Von den drei Wasserstoffatomen gehen zwei in merklichem Betrage in den Ionenzustand über. Die Säure gehört, wie die elektrische Leitfähigkeit zeigt, zu den mittelstarken Säuren und wird wesentlich nur einstufig ionisiert.

Molekulares Leitvermögen bei 25°.

v	Λ	v	Λ
2	129	64	292
4	156	128	318
8	187	256	337
16	222	512	351
32	257	1024	358

Die Bildungswärmen aus den Elementen betragen für die flüssige Säure 224,6 Cal, für die feste 227,7 Cal und für die gelöste 227,6 Cal (Thomsen).

Beim trocknen Erhitzen zerfällt die phosphorige Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure

$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

Durch Wasserstoff im Status nascens wird sie wie die unterphosphorige Säure in Phosphorwasserstoff übergeführt.

Die Kette $Pt|Na_2HPO_3$ 0,2 norm $KClHgCl|Hg$ hat die Potentialdifferenz 0,033 Volt, wegen der unbestimmten Konzentration des Oxydationsprodukts ist aber die Phosphitelektrode nicht genau definiert (Neumann).

Sie fällt die Edelmetalle aus den Lösungen ihrer Salze. Kupfer wird erst beim Kochen ausgeschieden. Stark alkalische Lösungen geben in der Hitze keine Wasserstoffentwicklung.

Schweflige Säure wird durch phosphorige Säure in Schwefelwasserstoff, Arsentrioxyd in Arsen übergeführt. Sehr langsam erfolgt die direkte Oxydation der Säurelösungen durch den Sauerstoff der Luft. Mit Chlor, Brom, Jod, mit Salpetersäure und unterchloriger Säure dagegen geht sie rasch vonstatten. Auch durch konzentrierte Schwefelsäure wird sie zu Phosphorsäure oxydiert.

Die Säure bildet primäre und sekundäre Salze, die Phosphite.

Beim Erhitzen zerfallen sie in Pyrophosphate, Orthophosphate, Phosphorwasserstoff und Wasserstoff, z. B.

$$2\,BaHPO_3 \cdot H_2O = Ba_2P_2O_7 + 2\,H_2,$$

$$5\,PbHPO_3 = Pb_3P_2O_8 + Pb_2P_2O_7 + 2\,H.$$

In Lösung sind sie unzersetzt haltbar, da die Oxydation durch den Sauerstoff der Luft sehr langsam erfolgt.

Die meisten Salze, mit Ausnahme derer der Alkalien und des Ca, sind schwerlöslich; darnach scheint die Elektroaffinität des Ions HPO_3'' gering und speziell geringer als die des Hypophosphitions H_2PO_2' zu sein.

Mehrere der „neutralen" Salze sind hydratische kristallinische Niederschläge, die z. B. auf 1 Atom Mg 3 oder 6½ oder 4, auf 1 Zn 2½, 1 Mn 1, 1 Cu und 1 Co 2, auf 1 Fe^{III} 9 Molekeln H_2O enthalten.

Lendle glaubte die Existenz zweier isomerer Ba-Phosphite erwiesen zu haben; Gorke zeigte jedoch, daß die beiden von Lendle dargestellten Salze, abgesehen von Verunreinigungen, identisch waren.

Außerdem kennt man saure Salze der Alkalien und Erdalkalien von anscheinend sehr variablem Typus, z. B. $Na_2HPO_3 \cdot 2H_3PO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$; $2BaHPO_3 \cdot H_3PO_3 \cdot 8H_2O$, $2BaHPO_3 \cdot 3H_3PO_3 \cdot 2H_2O$, $BaH_2(HPO_3)_2 \cdot 2H_2O$; $Ca(H_2PO_3)_2 \cdot H_2O$. Alle diese sind sehr löslich. Allerdings muß es dahingestellt bleiben, ob eine exakte phasentheoretische Untersuchung diese als Individuen bestätigt.

Für die Schwäche des Phosphitanions spricht auch seine Fähigkeit zur Bildung komplexer Ionen. Natriumphosphit in Gegenwart von Hydroxylionen löst die Niederschläge von Cadmium-, Cobalt-, Nickel-, Eisenoxyd- und Kupfersalz, welche durch Alkaliphosphite ausgefällt sind, wieder auf. Es besteht hier eine Analogie der phosphorigen mit der arsenigen Säure (Vanino).

Von Alkylderivaten der phosphorigen Säure lassen sich verschiedene Reihen unterscheiden, je nachdem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch Alkyle substituiert sind. Auch Isomerien lassen sich voraussehen, da sowohl der ionisierte als der zum Anion gehörige Wasserstoff ersetzt sein kann.

Durch gemäßigte Oxydation der primären Phosphine entstehen die Alkylphosphorsäuren, zweibasische Säuren von der Formel $(RPO_3)H_2$; bei ihnen ist der Wasserstoff des Anions durch Alkyl vertreten. Beispiele sind:

	Formel	Schmelzp.
Methylphosphorsäure . .	$(CH_3PO_3)H_2$	105°
Äthylphosphorsäure . .	$(C_2H_5PO_3)H_2$	44°

Von Estern dieser Säuren sind Vertreter sowohl der neutralen als der sauren Reihe bekannt. Durch Einwirkung von Alkohol auf das Phosphortrioxyd P_4O_6 erhielten Thorpe und North den sauren Ester der Alkylphosphorsäure $(C_2H_5PO_3)C_2H_5H$. Denselben Stoff stellten Michaelis und Becker durch Einwirkung von Jodäthyl auf Bleiphosphit dar.

Das Natriumsalz dieser Estersäure gibt beim nochmaligen Behandeln mit Jodäthyl den neutralen Ester $(C_2H_5PO_3)(C_2H_5)_2$.

Man pflegt diesen Ester wohl auch als unsymmetrischen Phosphorigsäureester zu bezeichnen, er ist isomer mit dem symmetrischen Ester $P(OC_2H_5)_3$, welcher durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Phosphortrichlorid entsteht.

Eigentliche Ester der phosphorigen Säure kennt man nur von Arylen. Die Phosphenylsäure von der Zusammensetzung $(PO_3H)HC_6H_5$ ist ein saurer Ester der phosphorigen Säure; er entsteht bei der Einwirkung von Phosphenyltetrachlorid auf Wasser und reagiert als einbasische Säure. Der Schmelzpunkt liegt bei 150°.

Man hat des öfteren versucht, mit Hilfe dieser Alkylderivate die Konstitution der phosphorigen Säure zu bestimmen. Es sind zwei Konstitutionsformeln aufgestellt worden, die symmetrische $P\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}$ und die asymmetrische $O=P\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}$. Die Säure vermag Derivate von der einen Form

sowohl wie von der anderen zu bilden. Wir haben sie also als ein tautomeres Gemisch aufzufassen. In Lösung allerdings reagiert sie in der Hauptsache in der asymmetrischen Form.

Pyrophosphorige Säure, $H_2(H_2P_2O_5)$ wurde von Auger dargestellt, indem er mit Hilfe eines Kohlensäurestromes Dämpfe von Phosphortrichlorid auf die sirupöse Masse einwirken ließ, welche man erhält, wenn man zu Phosphortrichlorid ein wenig Wasser gibt. Noch schneller gelangt man zum Ziel, wenn man ein Gemisch von phosphoriger Säure und Phosphortrichlorid fünf Stunden lang bei einer Temperatur von 30 bis 40° kräftig schüttelt. Läßt man die sirupöse Masse im Exsikkator über Kaliumhydroxyd und Phosphorsäureanhydrid stehen, so erstarrt sie zu einer Kristallmasse. Die Kristalle bestehen aus farblosen Nädelchen. Der Schmelzpunkt des Stoffes liegt bei 38°. Er zieht mit Begierde Wasser an und geht damit sofort in phosphorige Säure über.

Die Bildungswärme der Säure in Lösung aus den Elementen beträgt 383,7 Cal (Amat).

Das saure Natriumphosphit verliert beim Erhitzen auf 160° Wasser und geht in ein Salz der pyrophosphorigen Säure über von der Zusammensetzung $Na_2(H_2P_2O_5)$. Es löst sich in Wasser auf, geht bei dieser Gelegenheit aber sofort wieder in Phosphit über. Ein Uransalz von der Zusammensetzung $(UO)_3HP_2O_5 + 7H_2O$ beschreibt Rammelsberg.

Außerdem sollen Salze von noch wasserärmeren Säuren, Salze der triphosphorigen und pentaphosphorigen Säure $M_2(H_3P_3O_7)$ und $M_4(H_3P_5O_{11})$ existieren. Für ihre Individualität fehlen aber strenge Beweise.

Metaphosphorige Säure, HPO_2, ist das einzige bekannte wasserärmere Hydrat der phosphorigen Säure.

Sie entsteht bei der langsamen Verbrennung des Phosphorwasserstoffs, wenn man unter stark vermindertem Druck (25 mm) gleiche Volumina von diesem Gase und Sauerstoff ineinander diffundieren läßt. An den Wänden des Gefäßes setzen sich glänzende federförmige Kristalle ab, deren Schmelzpunkt ca. 10° über dem der phosphorigen Säure, bei etwas über 80° liegt. Die Bildung erfolgt nach der Gleichung $PH_3 + O_2 = HPO_2 + H_2$. Beim Auflösen in Wasser geht sie sofort in phosphorige Säure über (van't Hoff).

Unterphosphorsäure, H_2PO_3. Bei der langsamen Verbrennung des Phosphors an feuchter Luft bildet sich neben phosphoriger und Phosphorsäure noch eine dritte Säure, welche von Salzer entdeckt worden ist. Aus dem Gemenge, der sogenannten „phosphatischen Säure“ kann man sie in der Form ihres sauren Natriumsalzes isolieren.

Sie wird dargestellt, indem man Phosphorstangen in beiderseits offenen Glasröhren, die zu mehreren in einem Glastrichter eingesetzt werden, sich freiwillig an feuchter Luft oxydieren läßt und die abtropfende saure Flüssigkeit sammelt. Um größere Mengen zu gewinnen, verteilt man kleine Phosphorstückchen, gemischt mit Glasscherben, auf Tellern mit etwas Wasser und gestattet der Luft nur mäßigen Zutritt. Die Oxydationsgeschwindigkeit hängt von der herrschenden Temperatur ab. Bei Zimmertemperatur kann man in 3 bis 6 Tagen ziemlich erhebliche Mengen des Oxydationsprodukts erhalten.

Zur Abscheidung der Unterphosphorsäure versetzt man die Flüssigkeit mit einer gesättigten Lösung von Natriumacetat. Das saure Natriumsalz der Unterphosphorsäure, welches ziemlich schwer in Wasser löslich ist, kristallisiert aus. Es wird auf dem Saugfilter mit wenig kaltem Wasser gewaschen und durch Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt.

Die Ausbeute an Natriumsalz läßt sich noch vergrößern, wenn man die Flüssigkeit, welche von dem Phosphor abtropft, nicht in Wasser, sondern direkt in Natriumacetatlösung auffängt (Bansa, Drawe)

Daraus erhält man durch Fällen mit Bleiacetat das schwerlösliche Bleisalz, aus dem man mit Hilfe von Schwefelwasserstoff die Säure in Freiheit setzen kann. Auch aus dem Bariumsalz läßt sie sich durch verdünnte Schwefelsäure gewinnen.

Die Menge des Phosphors, welche Unterphosphorsäure bildet, beträgt ungefähr den fünften Teil der überhaupt oxydierten. Das Verhältnis der Unterphosphorsäure zu den anderen Oxydationsprodukten scheint stark von der Temperatur abhängig zu sein, denn im Sommer gehen gewöhnlich nur 10 Prozent des Phosphors in die Unterphosphorsäure über.

Auch bei der Oxydation von geschmolzenem Phosphor mit Nitratlösungen hat man ihre Bildung beobachtet. Corne erhielt sie bei der Einwirkung von Kupfernitrat, J. Philipp bei der Behandlung mit Silbernitrat und verdünnter Salpetersäure.

Durch gemäßigte Oxydation der eiskalten phosphorigen Säure mit Silbernitrat und Ammoniak erhält man unterphosphorsaures Silber.

Die wäßrige Lösung der Unterphosphorsäure läßt sich bis zur Sirupskonsistenz eindampfen. Beim Abkühlen scheiden sich aus der zähen Flüssigkeit sehr große, vierseitige, wahrscheinlich rhombische Tafeln ab, welche die Zusammensetzung $H_2PO_3 \cdot H_2O$ besitzen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 70°. Sie sind sehr zerfließlich und lösen sich mit größter Leichtigkeit in Wasser auf. Sie geben im Vakuum, neben wasserentziehenden Substanzen aufbewahrt, Wasser ab und gehen in die wasserfreie Verbindung H_2PO_3 über, welche bei 55° schmilzt, kleinkristallinisch und sehr hygroskopisch ist.

Außer diesen Verbindungen beschreibt Sänger noch ein weiteres Hydrat $H_2PO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$, welches in Würfeln kristallisiert und zwischen 79,5 und 81,5° schmilzt. Der Schmelzpunkt des aus der Schmelze erstarrten Stoffes wurde zu 70° gefunden. Ob hier nun eine Zersetzung stattgefunden hat oder ob das letzte Hydrat dimorphe Modifikationen besitzt, ist nicht sicher. Die Einheitlichkeit dieses Hydrats wird von Joly bezweifelt.

Die wäßrige Lösung der Unterphosphorsäure reagiert sauer und besitzt einen rein sauren Geschmack.

Die wasserfreie Säure und ihre Hydrate zerfallen bei höheren Temperaturen unter lebhafter Wärmeentwicklung in phosphorige und in Metaphosphorsäure. In Lösung erfolgt allmählich, beim Kochen mit Säuren schnell, Spaltung in Phosphorsäure und phosphorige Säure.

Die reduzierenden Eigenschaften der Unterphosphorsäure sind weit schwächer als die der phosphorigen Säure. Sie ist nicht imstande, Gold und Silber aus den Lösungen dieser Metalle auszufüllen und erweist sich auch in der Kälte gegen kräftige Oxydationsmittel als sehr widerstandsfähig. So wird sie weder durch Jodjodkalium und Wasserstoffsuperoxyd noch durch Chromsäure oxydiert. Permanganatlösung wird nur sehr langsam entfärbt.

Nur in warmen sauren Lösungen, in denen Zerfall stattfindet, wird die Unterphosphorsäure schnell oxydiert.

Auch gegen reduzierende Agenzien ist sie beständiger als die wasserstoffärmeren Säuren. Weder von schwefliger Säure noch von Wasserstoff im Status nascens wird sie reduziert.

Nach den neuesten Untersuchungen von Rosenheim, Stadler und Jacobsohn ist die Säure zweibasisch und gehört zu den schwächeren Säuren.

Ihr Neutralsalz ist in Lösung hydrolytisch gespalten, wie die alkalische Reaktion und der große Zuwachs zeigt, den die molekulare Leitfähigkeit des primären Natriumsalzes beim Zusatz der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd erfährt (s. Tabelle).

Verdünnung v	16	32	64	128	256	512	1024
Molekulare Leitfähigkeit für 25° Λ $NaHPO_3$	75,5	81,6	88,1	94,5	100,2	105,9	111,9
Λ $NaHPO_3 + NaOH$	126	147	170	199	220	240	247.

Früher betrachtete man die Säure als vierbasisch und schrieb ihr die Formel $H_4P_2O_6$ zu; hauptsächlich veranlaßt wurde diese Auffassung durch die Existenz eines Salzes von der Zusammensetzung $Na_3H(PO_3)_2 \cdot 9H_2O$. Die einen betrachteten sie als gemischtes Anhydrid der phosphorigen und der Phosphorsäure, andere sahen in ihr ein Analogon der Unterschwefelsäure $H_2O_3P - PO_3H_2$. Durch die Arbeit von Rosenheim und seinen Mitarbeitern ist aber der Beweis erbracht worden, daß der Säure die einfachere Formel H_2PO_3 zukommt.

Als Produkte der Ionisation des primären Natriumsalzes hat man im wesentlichen die Ionen $Na^{\cdot}$ und HPO_3' zu betrachten. Dafür spricht die Änderung, welche die äquivalente Leitfähigkeit mit der Verdünnung erfährt (s. Tabelle).

Äquivalente Leitfähigkeit von $NaHPO_2$

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	40,8	44,0	47,2	50,1	53,0	56,0	60,8.

Die Differenz $\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 16,8$ ist sehr viel kleiner als man sie bei einer Ionisation in die Ionen $2Na^{\cdot}$ und $H_2P_2O_6''$ erwarten dürfte. Ausschlaggebend für die Frage sind die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung am Methyläther der Unterphosphorsäure. Auf ebullioskopischem Wege wurden Werte gefunden, welche sich zwischen 105 und 125,5 bewegen. Der theoretische Wert für $(CH_3)_2PO_3$ ist 109.

Das Salz $Na_3HP_2O_6 \cdot 9H_2O$, aus dem man die Tetrabasizität der Säure abgeleitet hat, ist demnach als komplexes Salz aufzufassen und seine Formel $Na_2PO_3 \cdot NaHPO_3 \cdot 9H_2O$ zu schreiben. Man kann es als Analogon zu dem Carbonat $Na_2CO_3 \cdot 2NaHCO_3 \cdot 9H_2O$ betrachten.

Die neutralen wasserfreien Salze verwandeln sich beim Erhitzen unter Luftabschluß ohne Gewichtsverlust in ein Gemisch von Pyrophosphat und Phosphormetall, während sich beim Erhitzen der wasserhaltigen Phosphorwasserstoff und Wasserstoff entwickelt.

Da von den Anhydrosalzen nur die der Alkalien leichtlöslich, außerdem sehr viele hydratisch sind, so müssen die Anionen der Säure ziemlich schwach sein; dafür spricht auch die starke NH_3-Abspaltung des quartären NH_4-Salzes und die in der Doppelsalzbildung sich ausprägende Komplexbildungstendenz.

Hypophosphate.

Salz	Farbe	Kristallform	Löslichkeit	
$Na_2PO_3 . 5H_2O$	farblos	sechsseitige Säulen	kalt W. 1:30 heiß mehr	Lösung ähnlich
$NaHPO_3 . 3H_2O$	„	monoklin, feder- oder tafelartig	kalt W. 1:45 hoch W. 1:5	n. l. in Alkohol sauer gegen Lackmus

Salz	Farbe	Kristallform	Löslichkeit in Wasser	
$Na_2PO_3 . NaHPO_3 . 9H_2O$	—	—	—	Lösung schwach alkalisch
$H_2PO_3 . NaHPO_3 . 2H_2O$	"	klinorhombische, feine Nädelchen	—	—
$Na_2PO_3 . 3NaHPO_3 . 20H_2O$	"	klinorhombische Täfelchen	—	rasch verwitternd
$K_2PO_3 . 4H_2O$	"	rhomb. Tafeln	zerfließlich	verliert bei 60° 6 Mol Wasser
$K_2PO_3 . KHPO_3 . 3H_2O$	"	klinorhombisch	—	verliert bei 100° alles Wasser
$KHPO_3 . 1^1/_2H_2O$	"	rhombisch	—	—
$KHPO_3 . H_2O$	"	klinorhombisch	—	—
$3KHPO_3 . H_2PO_3 . 2H_2O$	"	flache Tafeln oder oktaedr. Kristalle		
$KHPO_3 . H_2PO_3$	"	scharf zugespitzte klinorhomb. Kristalle		
$Li_2PO_3 . 3^1/_2H_2O$	"	krist.		
$HLiPO_3 . H_2O$	"	—		
Tl_2PO_3	"	seideglänzende Nadeln		
$H_2PO_3 . HTlPO_3$	"	—		
$(NH_4)_2PO_3 . ^1/_2H_2O$	farblos	quadr. Säulen	—	verlieren NH_3 beim Trocknen
$NH_4 . H . PO_3$	"	klinorhombisch	kalt 1 : 14 heiß 1 : 4	
$NH_4 . HPO_3 . H_2PO_3$	"	Kristallkörnchen	—	
$CaPO_3$	"	Niederschlag	1 : 200000	
$Ca . PO_3 . H_2PO_3 . 6H_2O$	"	monokl. Tafeln	1 : 60	
$BaPO_3$	weiß	Niederschlag	sehr schwer	sehr schwer in Essigsäure
$BaPO_3 . H_2PO_3 . 2H_2O$	farblos	monosymmetrische Kristalle	leicht	beim Kochen der Lösung Spaltung in Neutralsalz und freie Säure
$MgPO_3 . 6H_2O$	weiß	Kristallniederschlag (hexagonal)	1 : 15000	
$MgPO_3 . H_2PO_3 . 4H_2O$	"	Kristallrinden	1 : 200	
$(NH_4)_2PO_3 . MgPO_3 . 6H_2O$	"	krist. Niederschlag	—	
$PbPO_3$	weiß	Niederschlag	unlöslich	unl. in Essigsäure
Ag_2PO_3	"	kl. Kristalle	schwerlöslich	

Komplexe Salze der Unterphosphorsäure existieren in großer Zahl, einige derselben sind von Bansa und Drawe untersucht worden.

Doppelsalze der Unterphosphorsäure.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit	
$K_6H_6Ni(PO_3)_6 . 15H_2O$	grün	rhomb. Kristalle	schwerlöslich	fällt zuerst amorph aus
$Na_4Ni_2(PO_3)_4 . 24H_2O$	grün	sechseckige Tafeln	"	"
$K_6H_6Co(PO_3)_6 . 15H_2O$	hellrosa	rhomb. Kristalle	"	"
$K_2H_4Cd(PO_3)_4 . 2^1/_2H_2O$	weiß	rhomb. Prismen	"	"
$K_2H_4Zn(PO_3)_4 . 15H_2O$	"	isomorph mit Ni- und Co-Salz	"	"
$K_2H_4Mn(PO_3)_4 . 3H_2O$	"	rhombisch, stark doppelbrechend	"	"
$K_2H_4Cu(PO_3)_4 . 15H_2O$	blau	isomorph mit Ni- und Co-Salz-Tafeln	"	—

Aus dem Silbersalz läßt sich mit Hilfe von Jodmethyl der Methylester der Unterphosphorsäure darstellen. Mit Jodäthyl erhält man den Ester der Pyrophosphorsäure (Rosenheim, Stadler und Jacobsohn).

Orthophosphorsäure, H_3PO_4.

Schon in der Einleitung ist darauf hingewiesen worden, daß Phosphorsäureverbindungen in der Natur sehr verbreitet sind und für das Leben der Pflanzen und Tiere eine große Bedeutung besitzen. Die wichtigsten natürlichen Phosphatmineralien sind:

Die wichtigsten natürlichen Phosphate

Name	Zusammensetzung
Apatit	$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2[F_2]$.
Wawellit	$4AlPO_4 \cdot 2Al(OH)_3 \cdot 9H_2O$.
Pyromorphit, Grünbleierz	$3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2[F_2]$.
Vivianit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$.
Phosphorocalcit	$Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.
Lazulith	$2AlPO_4 \cdot (Mg, Fe)(OH)_2$.
Phosphorit	im wesentlichen $Ca_3(PO_4)_2$.
Struvit	$NH_4 \cdot MgPO_4 \cdot 6H_2O$.

Außer diesen Mineralien gibt es noch eine große Zahl weniger wichtiger natürlich vorkommender Phosphatverbindungen. Kleine Mengen von Phosphaten sind auch im Raseneisenerz enthalten.

Zur Herstellung künstlicher Düngemittel werden alljährlich ungeheure Mengen von Mineralphosphaten, meist Phosphorit gefördert. Die Halbinsel Florida, welche besonders reich an diesen Stoffen ist, lieferte im Jahre 1899 nicht weniger als 1767310 Tonnen. Ein weiteres sehr phosphorreiches Material ist der Guano und weiter die Thomasschlacke, ein Calciummagnesiumphosphat, welches in großen Mengen bei der Entphosphorung des Eisens nach dem Thomas-Gilchristprozeß als Nebenprodukt gewonnen wird. In Deutschland allein werden alljährlich 900000 Tonnen dieses wertvollen Produkts erzeugt.

Ein anderes wichtiges Ausgangsmaterial für die Herstellung von Phosphorsäurepräparaten sind gebrannte Knochen und Zähne. Aus ihnen kann, wie schon im Jahre 1777 Scheeles Freund Gahn erkannt hat, die Phosphorsäure dargestellt werden.

Zur Darstellung benutzt man die folgende Vorschrift. 100 Teile weißgebrannte Knochen werden längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure (96 Teile konzentrierter Säure und 1000 bis 1500 Teile Wasser) digeriert. Die gebildete Phosphorsäure wird von dem ausgefallenen Calciumsulfat abgezogen und die Lösung eingedampft. Der letzte Rest des Calciumsulfats läßt sich durch eine weitere Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zum größten Teile ausfällen. Durch Wiederholung dieser Behandlung kann man schließlich das sämtliche Calcium entfernen. Die Schwefelsäure ist durch Glühen leicht zu beseitigen. Die auf diese Weise erhaltene Phosphorsäure enthält fast stets etwas Magnesium.

Es gibt eine große Zahl von Modifikationen dieses Verfahrens und eine große Menge von Rezepten und Vorschriften zur Darstellung technischer Phosphorsäurepräparate. In allen finden sich neben den Verunreinigungen durch Salze sämtliche Verunreinigungen der Schwefelsäure wieder.

Reine Phosphorsäure erhält man durch Oxydation des Phosphors mit Salpetersäure. Weißer Phosphor wird in einer Retorte am Rückflußkühler mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2 gekocht. Auf einen Teil Phosphor verwendet man ca. 16 Teile Säure. Die Salpetersäure darf nicht stärker sein als die angegebene, weil bei konzentrierteren die Oxydation mit sehr großer Geschwindigkeit verläuft und häufig explosiven Charakter annimmt. Die Einwirkung der verdünnten Säure kann man durch Zusatz von etwas Jod katalytisch beschleunigen Nach der Auflösung des Phosphors destilliert man die überschüssige Flüssigkeit ab und verjagt den letzten Rest durch Erhitzen des Rückstands in einer offenen Schale. Da sich als Nebenprodukt stets phosphorige Säure bildet, so ist die Masse nochmals mit stärkerer Salpetersäure einzudampfen. Die letzte Konzentration erfolgt in einer Platin- oder noch besser in einer Goldschale, da Porzellan von heißer konzentrierter Phosphorsäure stark angegriffen wird. Da der verwendete Phosphor meist arsenhaltig ist, so enthält die auf diesem Wege gewonnene Phosphorsäure leicht Arsensäure, welche man durch Behandeln der verdünnten Lösung mit Schwefelwasserstoff entfernen kann. Durch Konzentrieren der Phosphorsäurelösung bei 150° bekommt man einen Sirup, welcher beim Abkühlen von selbst, sicher beim Animpfen durch ein Kriställchen, erstarrt.

Die Orthophosphorsäure kristallisiert in klaren, harten, rhombischen Kristallen, die vier- oder sechsseitige Säulen mit vierflächiger Zuspitzung bilden.

Bei 40,75° (Berthelot) 38,6° (Thomsen) schmilzt die Phosphorsäure unter Wärmeabsorption von 25,71 cal/g bezw. 2,5 Cal/Mol. Der Schmelzfluß läßt sich beträchtlich unterkühlen und hat bei 18,2° das spez. Gewicht 1,884. Durch kleine Wassermengen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt, daraus erklären sich wohl auch die abweichenden Angaben über diese Konstante. Aus wasserhaltigen Schmelzflüssen kristallisiert bei tiefen Temperaturen ein Hydrat von der Zusammensetzung $2H_3PO_4 \cdot H_2O$, dessen Schmelzpunkt bei 30° liegt.

Die Orthophosphorsäure löst sich in Wasser auf und ist in allen Verhältnissen damit mischbar. Die Auflösung erfolgt unter Wärmeentwicklung. Die Lösungswärme der festen Säure beträgt 2,69 Cal, die der flüssigen 5,21 Cal (Thomsen, Giran). Für eine Hydratbildung noch über die Formel H_3PO_4 hinaus sprechen auch die ziemlich erheblichen exothermen Verdünnungswärmen, die nach Thomsen betragen:

Lösung $H_3PO_4 \cdot nH_2O$: n =	0	1	3	9	20	50	100
$+ mH_2O$: m =	100	99	97	91	80	50	100
geben Cal:	5,27	3,53	1,97	0,76	0,33	0,10	0,09.

Die wäßrigen Lösungen sind schwerer als Wasser. Die folgenden Tabellen geben die Beziehungen zwischen dem spezifischen Gewicht und der Zusammensetzung der Lösungen an.

Phosphorsäurelösungen spez. Gew. bei 15°.

	100 Gew.-T. Säure enthalten Teile			100 Gew.-Teile Säure enthalten Teile	
Spez. Gew.	P_2O_5	H_3PO_4	Spez. Gew.	P_2O_5	H_3PO_4
1,0054	0,726	1	1,1889	21,780	30
1,0276	3,630	5	1,2651	29,040	40
1,0567	7,260	10	1,3486	36,300	50
1,1196	14,520	20	1,4395	43,560	60

Darnach beansprucht in der Lösung 1 g H_3PO_4 etwa 0,48 cc ziemlich unabhängig von der Konzentration unter der Voraussetzung, daß das Wasser sein ursprüngliches Volum beibehalten hat. Das spez. Volum der Schmelze ist bei 18° 0,53 cc.

Spezifisches Gewicht und Zusammensetzung bei 17,5°.

Spez. Gew.	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% H_3PO_4	Spez. Gew.	% H_3PO_4
1,809	93,67	1,581	74,39	1,336	49,59	1,150	24,80
1,800	92,99	1,559	72,32	1,319	47,52	1,135	22,73
1,792	92,30	1,536	70,26	1,303	45,46	1,122	20,66
1,783	91,61	1,513	68,19	1,287	43,39	1,109	18,60
1,775	90,92	1,491	66,12	1,271	41,33	1,096	16,53
1,750	88,85	1,469	64,06	1,255	39,26	1,083	14,46
1,725	86,79	1,448	61,99	1,239	37,19	1,070	12,40
1,701	84,72	1,428	59,92	1,223	35,13	1,058	10,33
1,677	82,65	1,409	57,86	1,208	33,06	1,045	8,26
1,653	80,59	1,389	55,79	1,193	30,99	1,033	6,20
1,629	78,52	1,371	53,72	1,178	28,93	1,021	4,13
1,605	76,45	1,354	51,66	1,164	26,86	1,017	3,44

Hiernach nimmt das scheinbar spez. Volum der H_3PO_4 in Lösung von 0,52 cc bei den höchsten Konzentrationen langsam auf 0,48 cc in verdünnten Lösungen ab. Die Kontraktion beim Lösen ist also in konz. Lösungen unmerklich, in verdünnten sehr klein.

Der Brechungsindex einer Lösung vom spez. Gewicht 1,180 bei 7,5° ist

für Linie	A	D	H
	1,3584	1,3630	1,3746.

Die Lösung reagiert sauer, die Phosphorsäure besitzt drei Wasserstoffatome, welche als Ionen aufzutreten vermögen. Die Ionisation der Säure ist nicht groß und die Abspaltung der drei Wasserstoffionen sehr verschieden. Während die Dissoziation des ersten der Spaltung einer mittelstarken Säure entspricht, ist das zweite so wenig dissoziiert, daß eine vollständige Neutralisation nicht mehr zu erreichen ist, die sekundären Salze sind hydrolysiert und reagieren basisch. Die Abspaltung des dritten Ions ist nur durch großen OH'-Überschuß herbeizuführen.

Über die Stärke der Säure geben die Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeit Aufschluß:

Molekulare Leitfähigkeit bei 25°.

$\frac{1}{10^3 . \eta} = v = \frac{1}{m}$	Λ	v	Λ
2	64	128	240
4	77	256	279
8	96	512	317
16	124	1024	341
32	156	2048	378
64	195		

Die äquivalente Leitfähigkeit bei 18° findet sich in der folgenden Tabelle:

$m = 1000\,\eta$	$\Lambda = \frac{K}{\eta}$	$v = 10^{-3}\varphi$
0,001	106	1000
0,002	102	500
0,005	93	200
0,01	85	100
0,02	74	50
0,03	67	33,3
1	22	1
2	19	0,5
3	17,7	0,33
4	17,4	0,25
5	17,1	0,2
7	16,5	0,14
10	15,5	0,1

Der erreichbare Grenzwert entspricht der Abspaltung von nur einem der drei möglichen H·-Ionen.

Für konzentrierte Lösungen gilt die folgende Tabelle.

Prozentgehalt	$m = \frac{1}{v} = 1000\,\eta$	Spez. Gew. bei 15°	$10^4 . K_{18}$	$\Lambda = \frac{K}{\eta}$	$\frac{1}{K_{18}}\left(\frac{dK}{dt}\right)_{22}$
10	3,228	1,0548	566	17,54	0,0104
20	6,824	1,1151	1129	16,56	114
30	10,840	1,1808	1654	15,26	130
40	15,337	1,2530	2010	13,11	150
45	17,792	1,2921	2087	11,73	161
50	20,39	1,3328	2073	10,17	174
55	23,15	1,3757	1978	8,54	189
60	26,09	1,4208	1833	7,03	207
70	32,46	1,5155	1436	4,42	252
80	39,64	1,6192	979	2,47	309
85	43,60	1,6763	780	1,749	350
87	45,26	1,7001	709	1,566	372

Die Phosphorsäure besitzt wie die unterphosphorige Säure für eine bestimmte Temperatur ein Maximum des Leitvermögens; es steigt bis zu dem höchsten Wert bei 74—75°, um dann wieder abzunehmen. Auch hier wird die mit der Temperatur steigende Ionenbeweglichkeit durch die abnehmende Ionisation überkompensiert.

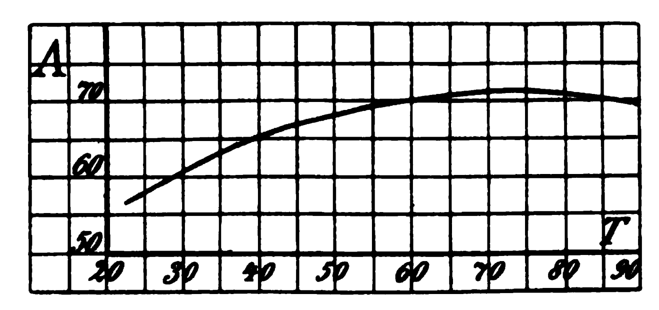


Fig. 4.

Für eine Phosphorsäure, welche $3 \times 0{,}98$ molar ist, wurden folgende Werte gefunden (nach Kohlrausch und Holborn umgerechnet).

Temperatur	Mol. Leitfähigkeit	Temperaturkoeffizient
12^0	50,2	+0,60
23	56,9	
33	62,0	0,43
45	66,3	0,36
55	69,0	0,27
61	70,0	0,17
67	70,7	0,11
72	71,0	0,06
76	71,0	±0
81	70,8	—0,04
85	70,3	—0,12
89	69,9	—0,10
93	69,4	—0,12

Den negativen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit entsprechen negative Werte der Dissoziationswärmen.

Bei $21{,}5^0$ hat sie den Wert —1,530 Cal,
„ 35^0 hat sie den Wert —1,820 „

Die negative Dissoziationswärme ist die Ursache, daß die Neutralisationswärme N der schwachen Phosphorsäure die Neutralisationswärme der starken Säuren, 13,520 Calorien, übersteigt. Sie läßt sich aus der Dissoziationswärme q und dem Dissoziationsgrad berechnen. Es ist

$$N = 13{,}520 - (1 - d)\,q.$$

Die Formel ergibt Werte, welche von dem direkt beobachteten nur wenig abweichen (vergl. S. 428).

Temperatur	d	(1—d) . q	N ber.	N beob.
21,5	0,200	—1,242 Cal	15,06 Cal	14,98 Cal
35	0,177	—1,506 Cal	14,75 Cal	—

Die Zahl N ist die Neutralisationswärme für das erste Wasserstoffion. Beim Zusatz eines zweiten Äquivalents Natronlauge werden 12,42 Cal, bei Einwirkung eines dritten 6,969 Cal entbunden.

Die Bildungswärmen der Phosphorsäure bei verschiedenen Reaktionen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Reaktion	Wärmetönung
$H_3 + P + O_4 = H_3PO_4$ krist.	305,6 Cal (Giran),
	302,6 „ (Thomsen)
$H_3 + P + O_4 = H_3PO_4$ flüssig	303,1 „ (Giran)
	300,1 „ (Thomsen)
$H_3 + P + O_4\,aq = H_3PO_4\,aq$	308,3 „ (Giran)
	305,3 „ (Thomsen)
$P_2 + O_5 + aq = P_2O_5\,aq$	409,5 „ (Metasäure)
$H_3PO_3\,aq + O = H_3PO_4\,aq$	78,5 „
$H_3PO_2\,aq + O_2 = H_3PO_4\,aq$	88,65 „

Man kann die Phosphorsäure bis 160° erhitzen, ohne daß sie Wasser verliert. Bei 213° geht sie fast völlig in Pyrophosphorsäure über, bei noch höheren Temperaturen in Metaphosphorsäure. Aus einer offenen Platinschale läßt sich die Phosphorsäure vollständig verflüchtigen.

Charakteristik der Phosphate. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Phosphaten. Tertiäre (Anhydro-) von der Form M_3PO_4, sekundäre (Monohydro-) M_2HPO_4 und primäre (Dihydro-) MH_2PO_4. Die Phosphate der Alkalien sind sämtlich in Wasser löslich, die primären mit saurer, die sekundären und tertiären mit basischer Reaktion. Die letzteren namentlich sind fast völlig in Hydroxyd und sekundäres Salz hydrolysiert.

Löslich sind ferner die primären Salze der Erdalkalimetalle und der Schwermetalle, soweit solche existieren. Die sekundären sind meist schwerlöslich, die tertiären ohne Ausnahme in Wasser unlöslich. Die schwerlöslichen Salze werden aber durch Säuren als Hydrophosphate in Lösung gebracht.*)

Charakteristisch ist das gelbe Silberanhydrophosphat und das in verdünntem Ammoniak sehr schwerlösliche Ammoniummagnesiumphosphat.

Die Salze der Phosphorsäure sind im speziellen bei ihren Kationen besprochen, hier sei nur angeführt, daß die Anhydrophosphate, die das schwächste Anion enthalten, demgemäß die schwerstlöslichen sind. Fast ausschließlich diese bilden sich mit den schwächsten Kationen, weil beide Komponenten die Unlöslichkeit befördern. Jede Phosphatlösung enthält die drei Anionen PO_4''', HPO_4'' und H_2PO_4' nebeneinander im Gleichgewicht in einem Mengenverhältnis, welches von dem H·- (resp. OH'-)Titer der Lösung bestimmt wird*); je saurer die Lösung, um so weniger PO_4''' kann bestehen. Welche Hydrophosphate sich aus einer Lösung ausscheiden, ist außer dem Konzentrationsverhältnis der drei Phosphat-Anionen vom Verhältnis der betr. Löslichkeitsprodukte abhängig, aber soweit es auf ersteres ankommt, werden, je saurer die Lösung, um so hydrischer die ausfallenden Phosphate. Die ganz schwachen Kationen bilden infolge der Hydrolyse auch vielfach basische Phosphate. Gemäß dem Fehlen nennenswerter Komplexbildungstendenz und der immerhin nicht sehr kleinen Löslichkeit selbst der Anhydrophosphate — denn wie vielfache Umsetzungen beweisen, sind sie erheblich löslicher als die entsprechenden Sulfide und Hydroxyde — muß auch das PO_4'''-Ion als ein mittelstarkes bezeichnet werden.

Unterscheidung der drei Salzreihen. Während die tertiären Phosphate beim Glühen ungeändert bleiben, verlieren die primären und sekundären Wasser. Aus den primären entstehen Meta-, aus den sekundären Pyrophosphate.

Durch das Betupfen des Glührückstands mit Silbernitratlösung kann man sich leicht davon überzeugen, ob das Glühen die Orthoposphate in die wasserärmeren Salze verwandelt hat oder nicht. Im letzteren Falle erhält man man einen gelben Fleck, während die Pyro- und Metaphosphate weiße Flecken geben. Die Anwesenheit von Metaphosphat macht sich dadurch bemerklich, daß seine Lösung, mit Essigsäure angesäuert, Eiweißlösung koaguliert.

Ferner können die Reaktion der Lösung, die Löslichkeitsverhältnisse häufig schon einen Fingerzeig geben. Lösliche Salze von basischer Reaktion der Lösung können sekundär oder tertiär sein. Zur Entscheidung versetzt

*) s. Bd. II, 2, 145 ff.

man die Lösung mit Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Wasser und erwärmt ihn dann mit Ammoniaklösung. Sekundäres Phosphat geht bei dieser Gelegenheit vollständig in tertiäres über. Der Überschuß an Phosphat zwischen $Ca_3(PO_4)_2$ und $CaHPO_4$ findet sich in der Lösung über dem unlöslichen Calciumsalz. Hat man es mit einem tertiären Salz zu tun, so enthält die auf gleiche Weise erhaltene Flüssigkeit keine nachweisbare Phosphorsäure.

Als dreibasische Säure bildet die Orthophosphorsäure drei Reihen von Estern. Die tertiären entstehen durch Umsetzung des Silberphosphats mit Jodalkylen, während sich die primären und sekundären bei der Einwirkung von Alkohol auf Phosphorsäuresirup oder Phosphorsäureanhydrid bilden.

Die tertiären Ester sind neutrale, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten. Der Triäthylester $(C_2H_5)_3PO_4$ siedet bei 215° und hat bei 12° das spez. Gewicht 1,072.

Die sekundären Ester sind einbasische, die primären zweibasische Säuren. Daß sie stärker als Phosphorsäure seien, ist ein aus der Neutralisationswärme gezogener, aber nicht bindender Schluß. Beim Erhitzen zersetzen sie sich. Ihre Salze sind fast alle wasserlöslich.

Kondensierte Säuren bildet die Phosphorsäure, indem sie sich mit einer Reihe von Oxyden zu sehr komplizierten Verbindungen vereinigt, deren Konstitution wohl noch als unbekannt angesehen werden muß. Die eingehende Besprechung dieser Stoffe erfolgt an anderer Stelle; es sei hier nur so viel erwähnt, daß namentlich Molybdän-, Wolfram- und Vanadiumoxyd von den Phosphaten meist in mehreren Verhältnissen addiert werden. Das Ammoniumphosphormolybdat spielt in der Analyse eine Rolle, aus salpetersauren Lösungen pflegt man die Phosphorsäure in dieser Form niederzuschlagen.

Die komplexen Verbindungen sind in der Hauptsache die folgenden:

Phosphormolybdänsäure, $2H_3PO_4 \cdot 20MoO_3 \cdot 21H_2O$ (auch 38 oder 41), Verhältnis von 1. $P_2O_5 : MoO_3$ in den Salzen 1:24, 1:22 oder 1:20; außerdem 2. $P_2O_5 : MoO_3 = 1:15$ bis 18 und 3. $P_2O_5 : MoO_3 = 1:5$.

Bei den Phosphorwolframsäuren liegen die Verhältnisse ähnlich, man kennt ebenfalls verschiedene Reihen mit folgenden Verbindungsverhältnissen:

$$P_2O_5 : WO_3 = 1:24,\ 1:18\ (?),$$
$$1:22,\ 1:16,$$
$$1:21,\ 1:12,$$
$$1:20,\ 1:7\ (?).$$

Vanadinoxyd wird ebenfalls in mehreren Verhältnissen addiert.

Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$. Wenn man Phosphorsäuresirup auf 213° erhitzt, so geht Wasser fort und es hinterbleibt ein saurer Rückstand, dessen neutralisierte Lösung mit Silbernitrat keinen gelben, sondern einen weißen Niederschlag gibt. Die Masse besteht in der Hauptsache aus Pyrophosphorsäure, doch läßt sich die Bildung von etwas Metaphosphorsäure bei dieser Darstellungsweise nicht ganz vermeiden.

Ein reines Präparat erhält man aus dem Natriumpyrophosphat, welches sich beim Glühen des sekundären Natriumphosphats bildet. Dieses Salz wird in Wasser gelöst und durch Bleiacetat in das schwerlösliche Bleipyrophosphat übergeführt, welches sich leicht rein erhalten läßt. Das Bleisalz wird in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Durch Verdunsten des Wassers im Vakuum bei tiefen Temperaturen läßt sie sich konzentrieren.

Die reine Säure ist eine farblose, glasige Masse, welche auch kristallisiert

erhalten worden ist (Peligot). Um die mikroskopischen Nädelchen zu bekommen, muß man die sirupöse Masse drei Monate bei —10° im Exsikkator neben Phosphorsäureanhydrid stehen lassen. Ihr Schmelzpunkt liegt über 61°, die Lösungswärme beträgt +7,93 Cal, die Schmelzwärme —2,12 Cal (Giran).

Ihre Lösung reagiert sauer. Mit der Zeit nimmt die Pyrosäure Wasser auf und geht in die Orthoverbindung über. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Hydrolyse ziemlich langsam, die Geschwindigkeit steigt mit zunehmender Temperatur. Sie wird durch Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration noch erheblich vergrößert. Durch kurzes Kochen mit etwas Salpetersäure ist die Umwandlung in ganz kurzer Zeit vollendet. Im übrigen folgt die Geschwindigkeit auch hier dem Massenwirkungsgesetz (Berthelot).

Die Wärmetönung beim Übergang in die Orthophosphorsäure hat Giran bestimmt. Es ergaben sich die folgenden Daten:

$$H_4P_2O_7 \text{ (flüssig)} + H_2O \text{ (flüssig)} + aq = 2\,H_3PO_4 \text{ (gelöst)} + 14{,}47 \text{ Cal},$$
$$H_4P_2O_7 \text{ (fest)} + H_2O \text{ (flüssig)} + aq = 2\,H_3PO_4 \text{ (gelöst)} + 12{,}35 \text{ Cal}.$$

Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt für $H_4P_2O_7$ fest 535,69 Cal, für $H_4P_2O_7$ flüssig 533,40 und für die gelöste Säure 543,62 Cal.

Die Pyrophosphorsäure enthält vier Wasserstoffatome und man sollte demgemäß erwarten, daß von ihr vier Salzreihen sich ableiten. Das ist aber nicht der Fall, man kennt nur Salze von den zwei Formen $M_4P_2O_7$ und $M_2H_2P_2O_7$. Sie entstehen aus sekundären Orthophosphaten bei höheren Temperaturen. Das Natriumsalz z. B. bei 240°.

Die Anhydroalkalisalze der Pyrophosphorsäure sind in Wasser mit schwach alkalischer Reaktion löslich, die der anderen Metalle sind unlöslich. Die Dihydrosalze dagegen lösen sich meist mit schwach saurer Reaktion in Wasser auf.

Die Lösungen der Neutralsalze sind außerordentlich beständig, erst durch Erhitzen mit Wasser auf 280° werden sie in sekundäre Orthophosphate übergeführt.

Die trockenen Pyrophosphate verwandeln sich beim Schmelzen mit Alkalien in Orthophosphate, während die sauren Pyrophosphate beim Glühen unter H_2O-Verlust Metaphosphate liefern nach den Gleichungen:

$$M_4P_2O_7 + M_2O = 2\,M_3PO_4$$
$$\text{und } M_2H_2P_2O_7 = 2\,MPO_3 + H_2O.$$

Pyrophosphate.

Salz	Farbe, Kristallform	Löslichkeit	
$Li_4P_2O_7 . 2H_2O$	—	n. l. in Alkohol	
$Na_4P_2O_7 . 10H_2O$	monoklin	100 Teile Wasser lösen Temp. Salz wasserfrei wasserhaltig 0° 3 5,41 10 3,95 6,81 20 6,23 10,92 30 9,95 18,11 40 13,50 24,97 50 17,45 33,25 60 21,83 44,07 70 25,62 52,11 80 30,04 63,40 90 35,11 77,47 100 40,26 93,11	
$Na_2H_2P_2O_7 . 6H_2O$	hexagonale Säulen	l. l.	

Salz	Farbe, Kristallform	Löslichkeit	
$K_4P_2O_7 . xH_2O$ $K_2H_2P_2O_7$ $K_2Na_2P_2O_7 . 12H_2O$	weiße, strahlige Masse weiße Masse feine Nadeln	sehr leicht löslich zerfließlich l. l.	
$(NH_4)_4P_2O_7$ $(NH_4)_2H_2P_2O_7$ $2NH_4 . H . K_2 . P_2O_7 . H_2O$ $(NH_4)_2Na_2P_2O_7 . 5H_2O(6?)$ $Ca_2P_2O_7 . 4H_2O$ $CaH_2P_2O_7 . 2H_2O$ $CaNa_2P_2O_7 . 4H_2O$	kleine Blättchen perlglänzende Blättchen weißes Salz Monokline Prismen amorph Aus Essigsäure Kristallkrusten — krist. Niederschlag	n. l. in Alkohol zerfließlich l. löslich. n. l. l. in $Na_4P_2O_7$ — l. in Säuren	
$Ba_2P_2O_7$ und $Sr_2P_2O_7$	—	n. l.	
$Mg_2P_2O_7 . 3H_2O$	amorph, beim Stehen kristallinisch	"	
$Zn_2P_2O_7$	weißes Pulver	"	
$Co_2P_2O_7$	"	"	
$Pb_2P_2O_7$	"	n. l., löslich in Alkalipyrophosphat	
$PbNa_2P_2O_7$	körnig	l. in heißem Wasser	
$Tl_4P_2O_7$ $Tl_4P_2O_7 . H_2O$ $Tl_2H_2P_2O_8 . H_2O$	monokline Prismen monoklin —	löslich in Wasser "	
$Cu_2P_2O_7\ 2H_2O$ $CuK_2P_2O_7$ $CuNa_2P_2O_7 . nH_2O$	grünlichweißes amorphes Pulver, trocken, blau, aus SO_2-Wasser krist. — blaue Kristalle	lösl. in Pyrophosphat äußerst lösl. in Wasser —	
$Ag_4P_2O_7$ $Ag_2H_2P_2O_7$	weißes Pulver —	n. l. —	
$Hg_4P_2O_7 . H_2O$ $Hg_2P_2O_7$	weißes Pulver weißer Niederschlag	n. l. n. l. in Wasser l. in NaCl-Lösung	
$Al_4(P_2O_7)_3$	weißer, amorpher Niederschlag	n. l. in Wasser, l. in Natriumpyrophosphat, in Ammoniak	
$Mn_2P_2O_7$ $Mn_2P_2O_7 . 3H_2O$ $MnH_2P_2O_7$ $MnK_2P_2O_7 . 4H_2O$ $K_6Mn_2(P_2O_7)_3 . 10H_2O$ $Na_6Mn_6(P_2O_7)_3 . 24H_2O$ $Na_4Mn_2(P_2O_7)_2 . 9H_2O$ $Mn . NH_4 . H . P_2O_7 . 3H_2O$ $Mn_2H_2(P_2O_7)_2$ $Mn_2Na_2(P_2O_7)_2 . 10H_2O$	weißes Pulver weißes Pulver, amorph rhomb. Prismen, mikroskopisch hexagonale Schuppen spitze Kristalle, mikroskopisch krist. Masse, rötlich mikroskop. Prismen gelbl. Kristallmehl penseefarb. Niederschlag rötl. Kristallpulver	n. l. n. l. in Wasser l. in Natriumpyrophosphat l. in Wasser " " sehr schwer löslich n. l. in Wasser	

Salz	Farbe, Kristallform	Löslichkeit	
$(Fe_2)_2(P_2O_7)_3 \cdot 9 H_2O$	schwach gelbl. Pulver	n. l. in Wasser und Essigsäure, aber in Natriumpyrophosphat	mit Natriumpyrophosphat entsteht ein komplexes Salz
$[Co(NH_3)_6]_4(P_2O_7)_3$	rötlichgelber Niederschlag	n. l.	Reaktion auf Pyrophosphate
$Ni_2P_2O_7$	hellgrünes Pulver	n. l. in Wasser l. in Pyrophospat	
$Cr_4(P_2O_7)_3$	schmutzigroter Niederschlag, beim Kochen grünlich		
$Bi_4(P_2O_7)_3$	weißer, krist. Niederschlag		

Die Pyrophosphorsäure hat große Neigung zur Bildung komplexer Ionen. Die schwerlöslichen Pyrophosphate von Zink, Blei, Kupfer, Silber, Quecksilber(oxyd) und von Eisen in den beiden Oxydationsstufen sind in Natriumpyrophosphat löslich. Das pyrophosphorsaure Eisenwasser wurde früher in der Medizin als Eisenpräparat verwendet.

Auch ein Ester der Pyrophosphorsäure ist bekannt. Aus Silberpyrophosphat und Jodäthyl entsteht der Tetraäthylester $(C_2H_5)_4P_2O_7$. Sein spez. Gewicht bei 17° ist 1,172. Er löst sich in Wasser auf und zersetzt sich bei der Destillation.

Metaphosphorsäuren, $(HPO_3)_n$.

Die Metaphosphorsäure wurde im Jahre 1833 von Graham entdeckt. Erhitzt man Phosphorsäuresirup in einem Goldtiegel (andere Materialien werden angegriffen, selbst Platin), so geht Wasser weg und es entsteht Pyrophosphorsäure. Ist alle Orthosäure in diese Verbindung übergeführt, so beginnt die Masse zu rauchen, weil neben Wasser auch etwas Phosphorsäure verdunstet. Mit der Dauer des Erhitzens nimmt der Wassergehalt ab und die Schmelze ändert ihre chemischen Eigenschaften. Sie gibt, wie die Pyrophosphorsäure, ein weißes Silbersalz, unterscheidet sich von dieser aber wesentlich dadurch, daß sie Eiweißlösungen, welche mit verdünnter Essigsäure angesäuert sind, zur Gerinnung bringt.

Der Wassergehalt dieser Schmelzen kann außerordentlich schwanken, er kann sogar unter den der Metaphosphorsäure sinken. Man kann diese wasserarmen Schmelzen als Mischungen von Metaphosphorsäure und Phosphorpentoxyd betrachten. Diese erstarren beim Abkühlen zu einem harten Glas, welches sich, wie schon Berzelius beobachtet hat, unter Knistern in Wasser auflöst. Die wasserhaltigeren werden bei gewöhnlicher Temperatur sirupös.

Nach Berthelot soll die Entwässerung der Phosphorsäure zu einem Gleichgewichtszustand zwischen Ortho-, Pyro- und Metasäure führen, bei stärkerem Erhitzen Polymerisation eintreten.

Die gleiche Säure entsteht, wenn Phosphorsäureanhydrid an feuchter Luft zu einem Sirup zerfließt oder wenn es sich in wenig kaltem Wasser auflöst.

Gustavson erhielt die Metasäure durch Erhitzen von kristallisierter

phosphoriger Säure mit Brom in zugeschmolzenen Glasröhren entsprechend der Gleichung

$$H_3PO_3 + Br_2 = HPO_3 + 2HBr.$$

Wäßrige Lösungen wandeln sich beim Stehen um. Es erfolgt namentlich in Gegenwart von Säuren Wasseraufnahme und Bildung von Orthosäure. Von verschiedenen Forschern sind Untersuchungen über diesen Prozeß angestellt worden. Da die Metaphosphorsäuren verschiedener Abkunft aber verschiedene Zusammensetzung zeigen und offenbar Gemische sind, so muß auch die Geschwindigkeit der Wasseraufnahme verschiedene Werte besitzen. Auf diesen Umstand scheint indessen bei den Untersuchungen nicht genügend Rücksicht genommen worden zu sein. Soviel scheint aber sicher, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration abhängt und daß sie durch die Gegenwart von Wasserstoffionen wesentlich beschleunigt wird.

Ob dabei als Zwischenprodukt Pyrophosphorsäure auftritt, ist noch zweifelhaft, einige Autoren (Tanatar) wollen ihr Auftreten beobachtet haben, andere geben an, daß direkte Bildung von Orthosäure stattfindet. Auch hierbei dürfte es wesentlich auf die Herstellungsweise der Präparate ankommen.

Von Giran sind eine Reihe thermochemischer Größen bestimmt worden. Er fand

für die Lösungswärme in Wasser +9,76 Cal,
" " " von $NaPO_3$(?) +3,97 Cal,
" " Neutralisationswärme +14,84 Cal

und für den Übergang der festen Metaphosphorsäure in feste Orthophosphorsäure 10,22 Cal.

Die Bildungswärme der Metaphosphorsäure aus den Elementen gibt er an zu 224,88 Cal für die flüssige, zu 226,61 für die feste und zu 236,77 für die gelöste Säure.

Bei hohen Temperaturen ist sie flüchtig, beim Erhitzen im Goldtiegel läßt sie sich allmählich völlig verdampfen. Ihre Dampfdichte weist darauf hin, daß sie polymerisiert ist. Nach den Untersuchungen von Tilden und Barnett kommt ihr bei hohen Temperaturen die Formel $(HPO_3)_2$ zu.

In der Glühhitze vermag die Säure die Salze leichter flüchtiger Säuren zu zersetzen. Sie verdrängt z. B. die Schwefelsäure aus den Sulfaten usw.

Metaphosphate erhält man nicht nur durch Neutralisation der eben beschriebenen Metaphosphorsäure, sondern auch durch Erhitzen der primären Phosphate oder der sauren Pyrophosphate. Auch die Ammoniumsalze der Phosphorsäure, z. B. das Phosphorsalz ($NH_4 \cdot Na_3HPO_4 + 4H_2O$), welche beim Erhitzen Ammoniak und Wasser abspalten, sind zur Darstellung geeignet.

Die auf den verschiedenen Wegen gewonnenen Salze sind aber keineswegs Salze derselben Säure. Gleich zusammengesetzte Salze unterscheiden sich häufig nicht allein durch ihren Gehalt an Kristallwasser, sondern auch in ihrem ganzen chemischen Verhalten.

Nach einer grundlegenden Arbeit von Fleitmann und Henneberg ist die Verschiedenheit gleich zusammengesetzter Metaphosphate in vielen Fällen durch Polymerie bedingt. Sie zogen ihre Schlüsse aus der Zusammensetzung der Doppelsalze und aus dem Gehalt an Kristallwasser.

Die Hilfsmittel der physikalischen Chemie sind zuerst von Tammann in umfangreicherer Weise für das Studium der Metaphosphate dienstbar gemacht worden. Zur Identifizierung hat er ihre elektrische Leitfähigkeit herangezogen und aus ihr, sowie aus kryoskopischen Messungen als Ergebnis

etaphosphate. (Zu Seite 449.)

	Aus Metaphosphorsäure. Glasig
I. :ung mit LiOH, NaCl und KCl **metaphosphate** **-i$_4$. NH$_4$. (PO$_3$)$_5$**	Beim Neutralisieren mi KOH α-Salz. T. **K-Hexametaphosphat** (Hauptmenge). Die weiche fadenziehende Metasäure liefert nur α-Salz.
rat hen (1 Monat). ch Alkohol ge- **g-Salzes $AgPO_3$.** **ung.**	
mit KBr **$3KPO_3 . 2H_2O$**	
· und Bi. Nicht :g- unbekannt.)	
Auflösung in $_4)_3(PO_3)_3$ aus der sung scheidet sich aus g$_4$ $NH_4(PO_3)_5$. $2H_2O$.	

abgeleitet, daß die Annahme der Polymerie nicht ausreicht, um alle Isomerieerscheinungen zu erklären. Er kommt zu dem Schluß, daß auch die Metamerie bei den Metaphosphaten eine Rolle spielen müsse.

Seine Konstitutionsbestimmungen sind in der Folge von v. Knorre und dessen Schülern Wiesler und Warschauer korrigiert worden (vgl. Di- und Trimetaphosphate). In anderen Fällen hat Tammann seine Schlüsse über das Molekulargewicht und über die Konstitution der Metaphosphate auf Messungen gestützt, welche an typisch kolloidalen Lösungen (vgl. Hexametaphosphate) ausgeführt worden sind. Dieses Verfahren ist unzulässig und die daraus gezogenen Schlüsse nicht berechtigt.

Wiesler und Warschauer stützen ihre Konstitutionsbeweise auf die Valenzregel von Ostwald und Walden.

Die verschiedenen Untersuchungsmethoden haben nicht in allen Fällen dieselben Resultate geliefert, infolgedessen ist die Auffassung, welche die einzelnen Beobachter von den Salzreihen haben, nicht immer die gleiche. Natürlich bedingt diese Sachlage auch ein Schwanken der Nomenklatur. Damit nun keine Mißverständnisse entstehen, wollen wir im folgenden die Fleitmannschen Bezeichnungen und für die von ihm nicht studierten Salze die Tammannschen beibehalten ohne Rücksicht darauf, daß die alten Namen die jetzige Auffassung von der Konstitution nicht in allen Fällen wiedergeben. Wir unterscheiden:

Dimetaphosphate Trimetaphosphate Tetrametaphosphate	(Fleitmann)
Pentametaphosphate	(Tammann)
Hexametaphosphate	(Fleitmann)
Oktametaphosphate Dekametaphosphate Tetrakaidekametaphosphate	(Tammann).

Dazu kommt dann noch eine ganze Zahl von Salzen, über deren Konstitution man sich teils wegen ihrer Schwerlöslichkeit, teils aus anderen Gründen eine Vorstellung noch nicht hat machen können.

Der jetzige Stand unserer Kenntnisse soll in den einzelnen Abschnitten geschildert werden. Die Übersicht über die verschiedenen Reihen und ihre gegenseitigen Beziehungen möge die beigegebene Tafel erleichtern.

Dimetaphosphate (Fleitmann) = **Tetrametaphosphate** (Warschauer) = **Trimetaphosphate** (Tammann). Die Dimetaphosphate wurden zuerst von Maddrell durch Entwässern einer Mischung von Orthophosphorsäure mit Orthophosphaten dargestellt. Ihr Name stammt von Fleitmann, dessen Ausgangsmaterial das Natriumsalz war, welches man durch Umsetzung des Kupfermetaphosphats mit Natriumsulfidlösung erhält.

Salze dieser Reihe lassen sich aus den Metaphosphaten des Kupfers, Mangans, Zinks und Cobalts durch Umsetzung mit Natriumsulfid erhalten. Die Maddrellschen Metaphosphate von Metallen mit hohem Atomgewicht wie Barium, Blei, Cadmium, Silber und Wismut liefern bei dieser Behandlung Hexametaphosphate. Nickel- und Magnesiumsalze setzen sich überhaupt nicht um.

Unter bestimmten Bedingungen lassen sich jedoch durch Erhitzen von Phosphorsäure mit Bleioxyd oder Bleinitrat und Umsetzung mit Schwefelalkalien die löslichen Dimetaphosphate erzeugen. Die Temperatur soll 400°

nicht übersteigen. Diese Darstellungsmethode gilt als die geeignetste, da sich das Bleisalz mit Schwefelalkalien viel leichter und besser umsetzt als die Metaphosphate des Kupfers und der anderen Schwermetalle (Warschauer).

Bei Temperaturen über 400° liefert das Erhitzen von Phosphorsäure mit Bleioxyd Fleitmannsches Tetrametaphosphat, welches den Hexametaphosphaten zuzuordnen ist.

Was nun die Konstitution der neun sogenannten Dimetaphosphate anbetrifft, so werden sie von Tammann auf Grund von Versuchen über das Molekulargewicht des Natriumsalzes in der wäßrigen Lösung als Trimetaphosphate ausgesprochen.

Durch Leitfähigkeitsmessungen und durch Anwendung der Ostwald-Waldenschen Valenzregel hat jedoch Warschauer den ziemlich sicheren Beweis dafür erbracht, daß die Fleitmannschen Dimetaphosphate in Wahrheit Tetrametaphosphate sind. Er fand für das Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Lithiumsalz die Äquivalentleitfähigkeit λ gemäß folgender Tabelle:

Verdünnung v	$\lambda \cdot 10^7$. Temperatur 25°			
	$Na_4(PO_3)_4 \cdot 4aq$	$K_4(PO_3)_4 \cdot 2aq$	$(NH_4)_4(PO_3)_4$	$Li_4(PO_3)_4 \cdot 4aq$
32	85,6	102,8	100,2	81,7
64	95,7	113,4	111,1	93,9
128	104,5	124,4	121,7	105,2
256	113,6	133,9	131,9	115,4
512	120,6	142,3	139,9	121,1
1024	126,2	146,7	142,9	123,3

Warschauer hat diese Werte auf ihre Richtigkeit noch dadurch geprüft daß er die Überführungszahlen der Ionen des Natriumsalzes bestimmte und dann aus ihr und der Leitfähigkeit für sehr große Verdünnungen (hier $v = 1024$) die Beweglichkeit des Natriumions berechnete. Die ermittelte Zahl hat sich mit der aus anderen Neutralsalzen ermittelten nahe gleich erwiesen. Daraus folgt die Richtigkeit der Leitfähigkeitsbestimmung.

Die Überführungszahl für das Natriumion war 0,427, die für das PO_3-Ion 0,573; daraus folgt die Beweglichkeit des PO_3-Anions zu 72,4 bei 25°.

Wendet man die Ostwald-Waldensche Valenzregel auf die Alkalisalze an, so folgt die Wertigkeit des Anions:

$$n_a = \frac{\lambda_{1024} - \lambda_{32}}{10,0 \cdot n_x} \qquad n_x = 1.$$

Die Werte für n_a und $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ gibt die folgende Tabelle. Zum Vergleich finden sich in ihr die analogen Werte für ein anderes Salz mit vierwertigem Anion, das Ferrocyankalium $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$.

	$Na_4P_4O_{12} \cdot 4aq$	$Li_4P_4O_{12} \cdot 4aq$	$(NH_4)_4P_4O_{12}$	$K_4P_4O_{12} \cdot 2aq$	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3aq$
$\lambda_{1024} - \lambda_{32}$	40,6	41,6	42,7	43,9	44,1
n_a	4,06	4,16	1,27	4,39	4,41

Aus diesen Tatsachen geht hervor, daß die Fleitmannschen Dimetaphosphate ein vierwertiges Anion besitzen, daß sie also als Tetrametaphosphate zu betrachten sind.

Wenn man die Leitfähigkeiten, welche Tammann bei Zimmertemperatur

gefunden hat, mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten, welcher experimentell bestimmt wurde, auf 25° umrechnet, so erhält man Werte, welche kleiner als die Warschauerschen sind, es ist aber schwer zu sagen, woher die Differenz rührt. Mittels der Ostwald-Waldenschen Valenzregel erhält man aber auch so 4-Wertigkeit des Anions.

Der Temperaturkoeffizient für die Leitfähigkeit des Natriumsalzes ist 0,0215.

Die Alkalisalze der Reihe zeichnen sich aus durch ihre Löslichkeit in Wasser und ihre Kristallisationsfähigkeit. Sie unterscheiden sich von den ebenfalls löslichen Trimetaphosphaten durch ihr Verhalten gegen Chlorbarium und Silbernitrat; mit beiden Agenzien geben sie weiße Fällungen, was die Trimetaphosphate nicht tun.

Dimetaphosphate giebt es von vielen Metallen, nicht nur von Kupfer, Mangan, Zink, sondern auch von Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Magnesium, Barium, Strontium, Calcium. Sie bilden sich, wie oben, durch Erhitzen von Metallorthophosphaten mit Phosphorsäure auf 400° und Glatzel hat es zweckmäßig gefunden, einen kleinen Überschuß an Phosphorsäure dabei zu verwenden. Diese Metaphosphate sind naturgemäß wasserfrei. Man kennt aber auch wasserhaltige Schwermetalldimetaphosphate, welche durch Umsetzung der Alkalisalze mit Schwermetallsalzen entstehen und beim Entwässern in die beschriebenen wasserfreien übergehen. Von Fleitmann ist eine ganze Reihe dargestellt worden. Ihre Zusammensetzung ist die folgende:

$Na_4(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$	$Ba_2(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$
$K_4(PO_3)_4 \cdot 2H_2O$	$Ca_2(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$
$(NH_4)_4(PO_3)_4$	$Mg_2(PO_3)_4 \cdot 9H_2O$
$Li_4(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$	$Cu_2(PO_3)_4 \cdot 8H_2O$
$Ag_4(PO_3)_4$	$Zn_2(PO_3)_4 \cdot 8H_2O$
$Pb_2(PO_3)_4 \cdot 4H_2O$	$Mn_2(PO_3)_4 \cdot 8H_2O$.

Verschiedene der Schwermetallsalze, z. B. von Co und Ni, lösen sich in einem Überschuß von Alkalidimetaphosphat auf unter Bildung von Doppelsalzen bezw. komplexen Salzen. Ähnliche Doppelverbindungen beschreibt Glatzel nicht weniger als 29 vom Typus $R^I_2M^{II}_1(PO_3)_2 \cdot XH_2O$.

Trimetaphosphate (Fleitmann, Wiesler) = **Dimetaphosphate** (Tammann). Die Trimetaphosphate entstehen beim vorsichtigen Erhitzen von Dihydro-Orthophosphaten des Natriums und solchen Monohydrosalzen, welche wie das Phosphorsalz ($NH_4 \cdot Na \cdot H . PO_4 \cdot 4H_2O$) noch ein NH_4 enthalten und dies als NH_3 abspalten. Beim Behandeln der Schmelze mit kaltem Wasser geht der größte Teil in Lösung, nur etwas unlösliches monometaphosphorsaures Natrium, das sog. Maddrellsche Salz, bleibt zurück.

Aus der Lösung kristallisieren schöne große Kristalle des Natriumtrimetaphosphats. Da das Salz häufig etwas Pyrophosphat sowie etwas Hexametaphosphat enthält, wird es zur Reinigung in das Bleisalz übergeführt und dieses durch Natriumsulfat zerlegt (v. Knorre).

Nach dem Vorschlage von Jamieson kann man das Trimetaphosphat bequem erhalten, indem man das Natriumpyrophosphat mit Salmiak erhitzt, dabei erfolgt Umsetzung nach der Gleichung (ohne Rücksicht auf die Polymerie):

$$Na_4P_2O_7 + 2NH_4Cl = 2NaCl + 2NaPO_3 + 2NH_3 + H_2O.$$

Nach dem Vorgang von v. Knorre mischt man sekundäres Natriumphosphat mit Ammoniumnitrat im Verhältnis 3:1 und erhitzt die Mischung etwa 6 Stunden lang auf 300°, laugt den Rückstand mit kaltem Wasser aus

und läßt das Trimetaphosphat aus der Lösung auskristallisieren. Es ist das der bequemste Weg zur Darstellung des sehr beständigen Natriumsalzes, welches als Ausgangsmaterial für die anderen Trimetaphosphate dient.

Daß die durch Erhitzen von primären Phosphaten erhaltenen Salze Trimetaphosphate seien, leiteten Fleitmann und Henneberg aus der Zusammensetzung der Doppelsalze dieser Reihe ab. Auf Grund der Gefrierpunktsdepressionen ihrer Lösungen hielt sie Tammann für Dimetaphosphate. Im Gegensatz zu ihm schließt neuerdings Wiesler aus den Ergebnissen der Leitfähigkeitsbestimmungen und unter Benutzung der Valenzregel von Ostwald und Walden, daß die alte Fleitmannsche Bezeichnungsweise zu Recht besteht.

Die Äquivalent-Leitfähigkeiten Λ von Natrium, Barium und Mangansalz bei 25° ergaben folgende Werte:

v	$\Lambda . 10^7$		
	$Na_3(PO_3)_3$	$\frac{1}{6}\{Ba_3(PO_3)_6 + 6H_2O\}$	$\frac{1}{6}\{Mn_3(PO_3)_6 + 11H_2O\}$
32	89,4	—	33,6
64	96,1	—	39,7
128	103,0	64,7	47,8
256	109,3	76,0	58,0
512	115,0	89,4	71,3
1024	119,4	106,6	90,3
2048	—	125,5	111,7

Es folgt aus diesen Messungen die Wertigkeit des Säureanions beim Natriumsalz ($n_K = 1$) mit der Konstante 10,8 (Wiesler, statt 10,0 Warschauer).

$$n_a = \frac{\Lambda_{1024} - \Lambda_{32}}{10,8.1} = \frac{30,0}{10,8} = 2,8,$$

beim Mangansalz ($n_K = 2$)

$$n_a = \frac{\Lambda_{2048} - \Lambda_{32}}{10,8.2} = \frac{78,1}{21,6} = 3,6.$$

Daraus folgt, daß die Trimetaphosphate wirklich als Salze mit dem dreiwertigen Anion $(PO_3)_3'''$ zu betrachten sind.

Die Überführungszahlen des Natriumsalzes sind für das Kation 0,410, für das Metaphosphatanion 0,590. Für die Beweglichkeit des letzteren ergibt sich dann der Wert 70,4, also um zwei Einheiten kleiner als das Anion der Dimetaphosphate (s. S. 450).

Die Trimetaphosphorsäure ist darnach wohl von allen Metaphosphorsäuren die am einfachsten gebaute. Sie ist analytisch gekennzeichnet durch den Umstand, daß sie weder mit Chlorbarium noch mit Silbernitrat Niederschläge gibt.

Viele der Metallsalze lassen sich durch Einwirkung der Metallchloride oder Sulfate auf das Natriumsalz darstellen. Mit dem Studium der Salze hat sich außer Fleitmann und Henneberg sowie Tammann auch Lindboom 1875 beschäftigt. Ihre Zusammensetzung geht aus der folgenden Tabelle hervor.

Trimetaphosphate.

Zusammensetzung	Löslichkeit bei 20°	Schmelzbarkeit	Beobachter
$Na_3(PO_3)_3 \cdot 6H_2O$	löslich		Fleitmann u. Henneberg
$K_3(PO_3)_3$	"		Lindboom
$(NH_4)_3(PO_3)_3$	"		"
$Ba_3(PO_3)_6 \cdot 6H_2O$	14,3 : 1000	Weißglut	Fl. u. H., Tammann
$Mg_3(PO_3)_6 \cdot 12H_2O$	—	—	Lindboom
$Mg_3(PO_3)_6 \cdot 15H_2O$	—	—	"
$Ag_3(PO_3)_3 \cdot H_2O$	—	—	Fl. u. H.
$Pb_3(PO_3)_6 \cdot 3H_2O$	—	—	"
$Fe_3(PO_3)_6 \cdot 12H_2O$	—	—	L.
$Mn_3(PO_3)_6 \cdot 11H_2O$	—	—	L., Wiesler
$Mn_3(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$	9,7 : 1000	über Dunkelrotglut	Tammann
$Co_3(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$	n. l.	—	"
$Zn_3(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$	0,1 : 1000	Dunkelrotglut	"
$Cu_3(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$	0,04 : 1000	Weißglut	"
$BaNa(PO_3)_3 \cdot 4H_2O$	—	—	Lindboom
$BaNH_4(PO_3)_3 \cdot H_2O$	—	—	"
$BaK(PO_3)_3 \cdot H_2O$	—	—	"
$SrNa(PO_3)_3 \cdot 3H_2O$	—	—	"
$CaNa(PO_3)_3 \cdot 3H_2O$	—	—	"
$MgNa_4(PO_3)_6 \cdot 5H_2O$	—	—	"
$NiNa_4(PO_3)_6 \cdot 8H_2O$	—	—	"
$CoNa_4(PO_3)_6 \cdot 8H_2O$	—	—	"
$Ni_2Na_2(PO_3)_6 \cdot 9H_2O$	—	—	Tammann
$CdNa_4(PO_3)_6 \cdot 4H_2O$	—	—	Wiesler

Nicht unter allen Umständen ergibt die Umsetzung zwischen Alkalitrimetaphosphaten und Schwermetallsalzen Metalltrimetaphosphate. Bei den Versuchen, das Kupfersalz darzustellen, erhielt Wiesler stets Pyrophosphat an Stelle des Zinktrimetaphosphats Zinknatriumpyrophosphat.

Tetrametaphosphate (Fleitmann) = **Hexametaphosphate** (Tammann). Die sogenannten Tetrametaphosphate entstehen, wenn man die zur Darstellung von sogenannten Dimetaphosphaten dienenden Mischungen von Schwermetallorthophosphaten mit überschüssiger Phosphorsäure so hoch erhitzt, daß die Metaphosphate schmelzen und dann langsam abkühlt (Glatzel). Beim Behandeln mit viel Wasser und langem Digerieren mit Natriumsulfid erhielt Glatzel Lösungen, aus denen kleine Kriställchen herauskamen. Fleitmann hatte die löslichen Salze stets in Form unkristallisierbarer, kautschukähnlicher, elastischer Massen bekommen, welche eine Untersuchung sehr erschwerten.

Aus Doppelsalzen suchten Glatzel sowohl wie Fleitmann die Konstitution der Salze zu erkennen.

Fleitmann schmolz zu diesem Zwecke Kupferdimetaphosphat mit Natriumdimetaphosphat im äquivalenten Verhältnis zusammen und erhielt ein Doppelsalz $CaNa_2P_4O_{12}$, welches bei der Umsetzung mit Schwefelalkalien lösliche Salze bildet, welche die Eigenschaften aufweisen, wie sie oben angegeben sind.

Das Natriumsalz, welches sich aus den hocherhitzten Tetrametaphosphaten

darstellen läßt, zeigt nun eine große Ähnlichkeit mit dem sogenannten Grahamschen metaphosphorsaurem Natrium, in dem Tammann Hexametaphosphate vermutet. Warschauer hat neuerdings die Leitfähigkeit des vermeintlichen Tetrametaphosphats gemessen und sie mit der des Grahamschen Salzes verglichen. Es hat sich eine ziemlich große Ähnlichkeit in dem Leitvermögen der beiden Salze konstatieren lassen. Beide Salze leiten erheblich schlechter als die eigentlichen Tetrametaphosphate, die sogenannten Dimetaphosphate und die Trimetaphosphate, wie aus der Tabelle hervorgeht:

Fleitmanns Tetraphosphat		Grahams Hexametaphosphat	
v	$\Lambda \cdot 10^7$ (Warschauer)	v	$\Lambda \cdot 10^7$ (Wiesler)
32	39,2	32	31,2
64	42,7	64	34,1
128	45,2	128	37,1
256	49,1	256	41,2
512	51,6	512	47,2
1024	53,3	1024	53,4

Bei der großen Zersetzlichkeit des Salzes — es bildet sich saures Pyrophosphat (v. Knorre) — ist es aber nicht möglich, aus den Messungen Schlüsse auf die Konstitution zu ziehen, wie man das bei den einfacheren Verbindungen tun kann.

Pentametaphosphate. Das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Pentametaphosphate bildet das Ammoniumdekametaphosphat, welches sich in heißen Lösungen in zwei Moleküle Pentasalz spaltet. Auch bei der Einwirkung von Lithion- und Natronlauge, von Chlorkalium- und Chlornatriumlösungen auf das Dekasalz entstehen Verbindungen der Pentareihe. Die letztgenannten sind identisch mit denen, welche durch Umsetzung des Ammoniumpentametaphosphats mit Kalium-, Natrium- und Lithiumsalzen entstehen.

<table>
<tr><th>Verhalten von
gegen</th><th>$K_4NH_4 . (PO_3)_5$</th><th>$Na_4NH_4(PO_3)_5$</th><th>$Li_4NH_4(PO_3)_5$</th><th>$(NH_4)_5(PO_3)_5$</th></tr>
<tr><td>$HgCl_2$, $CdCl_2$
$CuSO_4$</td><td colspan="3">keine Fällung
„ „</td><td>—
Tropfen, sammeln sich z. ein. zähen Mass.</td></tr>
<tr><td>$BaCl_2$, $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$</td><td colspan="4">Fällungen unlöslich im Überschuß der Metaphosphate und der Metallsalze</td></tr>
<tr><td>$SrCl_2$, $Bi(NO_3)_2$, $AgNO_3$</td><td colspan="4">flockige Niederschläge, löslich im Überschuß des Metaphosphats</td></tr>
<tr><td>$CaCl_2$, $MnSO_4$</td><td colspan="4">Flüssigkeitstropfen, löslich in Metaphosphat</td></tr>
<tr><td>$NiSO_4$
$Co(NO_3)_2$</td><td>kein Niederschlag</td><td colspan="3" rowspan="2">Flüssigkeitstropfen, löslich im Überschuß von Metaphosphat</td></tr>
<tr><td>$MgSO_4$
$ZnSO_4$</td><td>Fällung löslich in Metaphosphaten und in den Salzen</td></tr>
<tr><td>$FeSO_4$</td><td>Tropfen löslich in Metaphosphat.</td><td colspan="3" rowspan="2">Fällung, löslich im Überschuß der Metaphosphate und der Salzlösungen</td></tr>
<tr><td>Alaun</td><td>Fällung löslich in Metaphosphaten und Metallsalzen</td></tr>
</table>

Die Salze gehören aber zwei ganz verschiedenen Gruppen an, welche sich durch ihr Aussehen, ihre Reaktionen und vor allen Dingen durch ihre elektrische Leitfähigkeit sehr erheblich voneinander unterscheiden.

Bei der Wechselwirkung zwischen Ammoniumpentametaphosphat und Alkalisalzen werden nicht alle Ammoniumreste, sondern nur vier ausgetauscht. Es entstehen aus dem Ammoniumsalz $(NH_4)_5(PO_3)_5$ die Alkalisalze

$$NH_4 \cdot K_4(PO_3)_5 + 6H_2O, \; NH_4Na_4(PO_3)_5, \; NH_4 \cdot Li_4(PO_3)_5.$$

Das Kaliumsalz ist kristallinisch, während die anderen, genau so wie das Ammoniumsalz, beim Abdampfen zähe Massen hinterlassen. Auch in seinem Verhalten gegen Fällungsreagenzien nimmt das Kaliumsalz eine Sonderstellung ein. Die Verschiedenheiten ergeben sich aus der vorstehenden Tabelle.

Die Tatsache, daß einige Salze im Überschuß ihrer Komponenten löslich sind, scheint darauf hinzudeuten, daß die Anionen der Pentametaphosphate mit Metallatomen zu noch komplexeren Ionen zusammentreten.

Auch die Leitfähigkeiten der Lösungen bei 16° unterscheiden sich wesentlich.

v	$\Delta \cdot 10^7$			
	$K_4(NH_4)_4(PO_3)_5$	$(NH_4)_4NH_4(PO_3)_5$	$Na_4(NH_4)(PO_3)_5$	$Li_4(NH_4)(PO_3)_5$
10	142	105	69	65
20	150	105	73	68
40	153	106	77	72
80	157	108	81	75
160	164	110	84	78
320	172	113	87	81
640	183	117	91	83
1280	187	118	93	86
2560	214	122	97	89
5120	232	126	96	—
10240	255	125	—	—

Berücksichtigt man die Verschiedenheiten in den Wanderungsgeschwindigkeiten der Alkaliionen, so erkennt man sofort, daß die Dissoziation des Kaliumsalzes viel größer sein muß als die der übrigen Verbindungen.

Tammann schließt aus diesen Zahlen, daß das Kaliumsalz fünf, die übrigen Salze nur ein Kation zu liefern vermögen, daß sie Salze von komplexen einbasischen Säuren sind, welche sich wesentlich von anderen komplexen Säuren unterscheiden, indem in ihre Anionen Alkalimetalle als Bestandteile eingetreten sind, ein Fall, welcher sonst nirgends wieder vorkommt.

Die Fällung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat liefert ein pulvriges Produkt von der Zusammensetzung $2AgPO_3 \cdot H_2O$, welches als Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Salzen zum Teil unbekannter Konstitution dient (vergl. die Tabelle S. 454).

Das Silbersalz liefert beim Behandeln mit Ammoniumsalz die kristallisierte Verbindung $NH_4 \cdot Ag_4(PO_3)_5 \cdot 2H_2O$.

Hexametaphosphate. Bei den Hexametaphosphaten finden sich ähnliche Verhältnisse wieder. Die Bildungsweisen sind sehr verschiedene.

1. Die Neutralisation der Metasäure mit Kaliumhydroxyd liefert verschiedene Salze, von denen das in der Hauptsache entstehende, nichtkristallisierende

und leichtlösliche α-Salz als Hexametaphosphat angesprochen wird. Seine Konstitution ist aber nicht sicher.

2. Die unlöslichen Metaphosphate des Kaliums und Lithiums, welche durch Schmelzen der Monoorthophosphate entstehen, bilden das Ausgangsmaterial für eine weitere Hexametaphosphatreihe.

Diese Salze, welche sehr schwerlöslich sind, setzen sich allmählich mit Schwermetallsalzen um. Mit Silbernitrat entsteht aus dem Kaliumsalz die Verbindung $Ag_4K_2(PO_3)_6 \cdot H_2O$, mit Strontiumchlorid $Sr_2K_2(PO_3)_6 \cdot {}^4/_3 H_2O$. Lithiummetaphosphat läßt sich in die Salze $Li_2(NH_4)_4(PO_3)_6 \cdot 8H_2O$ und andere überführen, bei all diesen Reaktionen werden nur vier Metallatome durch andere ersetzt.

In dem Kaliumsilbersalz, einer unlöslichen pulvrigen Verbindung, lassen sich die Silberatome beim Behandeln mit Chlornatriumlösung durch Natrium ersetzen. Dieses Kaliumnatriumhexametaphosphat hat höchst merkwürdige Eigenschaften. Es ist amorph, durch Alkohol wird es aus der Lösung als eine kautschukartige, beim Trocknen hornartig werdende Masse gefällt. Die dreiprozentige Lösung ist dick wie Glyzerin, durch Elektrolyte wie Chlornatrium und Chlorkalium wird sie gefällt. Es scheint sich darnach um eine kolloidale Lösung zu handeln.

Das gleiche Salz entsteht auch aus der Strontiumverbindung. Als Nebenprodukt bei der Umsetzung des Silbersalzes entsteht noch ein zweites Kaliumnatriumsalz von der Zusammensetzung $K_4Na_2(PO_3)_6$, aber nicht so ausgeprägt kolloidalen Eigenschaften.

Äquivalent-Leitfähigkeit.

$Na_2\{Na_4(PO_3)_6\}$ ($t = 18{,}8^0$)		$K_2\{Na_4(PO_3)_6\}$ $t = 20{,}0^0$.	
v	$\Lambda \cdot 10^7$	v	$\Lambda \cdot 10^7$
8	76,9	—	—
16	84,0	—	—
32	90,0	—	—
64	95,1	61,5	116,7
128	100,1	123	122,4
256	106,0	246	127,4
512	111,8	492	132,7
1024	116,4	984	137,6
2048	120,6	1968	142,8
4096	125,2 } 125,9	3936	150,9
8190	128,1 } 125,9	7872	160,3 } 171,2
16380	125,8 } 125,9	15740	173,3 } 171,2
32770	124,7 } 125,9	31490	171,2 } 171,2

3. Kolloidales Natriumhexametaphosphat (Tammann) bildet sich weiter bei der Umsetzung der hocherhitzten Maddrellschen Salze, der sogenannten Tetrametaphosphate der schweren Metalle Blei, Silber usw. mit Natriumsulfid. Die Eigenschaften dieses von Tammann Dinatriumtetranatriumhexametaphosphat genannten Salzes sind in allen Stücken die des Kaliumnatriumsalzes der Gruppe 2. Es gehört weiter zu dieser Gruppe das Ditetralithiumnatriumsalz.

Durch die Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung und der elektrischen Leitfähigkeit hat Tammann versucht, die Konstitution dieser Salze

festzustellen. Da es sich aber um kolloidale Lösungen handelt, sind die gezogenen Schlüsse nicht bindend.

Die Leitfähigkeit des Natriumsalzes findet sich im Abschnitt Tetrametaphosphate (S. 454).

Die drei kolloidalen Salze geben mit Schwermetallsalzen die gleichen Fällungen. Solche entstehen mit Lösungen aus Nickel-, Zink-, Mangan- und Magnesiumsulfat, Uran-, Kobalt- und Silbernitrat, Calcium- und Strontiumchlorid und sind im Überschuß von Metaphosphat löslich. Die Fällung durch Ferrosulfat ist auch in überschüssigem Eisensalz löslich. Kupfer-, Quecksilber- und Lithiumsalze geben keine Fällungen. Bei diesen Umsetzungen werden sämtliche Alkaliatome gegen Schwermetall ausgetauscht. Das Silbersalz hat die Zusammensetzung $2AgPO_3 \cdot H_2O$, das Bariumsalz $Ba(PO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Das Lithiumammonium- und Lithiumkaliumhexametaphosphat, welche ähnlich entstehen wie die oben beschriebenen Salze, scheinen anderen Reihen anzugehören. Die beiden, $Li_2(NH_4)_4(PO_3)_6 \cdot 8H_2O$ und $Li_2K_4(PO_3)_6 \cdot 4H_2O$ sind in kaltem Wasser unlöslich und scheinen durch heißes umgewandelt zu werden. Aus beiden entsteht das Silbersalz $2AgPO_3 \cdot H_2O$.

4. Eine weitere Reihe von Hexametaphosphaten ist im sog. Grahamschen Salz, dem leichtlöslichen Natriummetaphosphat, welches sich aus allen Natriummetaphosphaten beim Schmelzen und Erhitzen auf hohe Temperaturen bildet, enthalten.

Man stellt die amorphe glasartige Masse gewöhnlich durch Erhitzen von Phosphorsalz dar, es ist aber sehr schwer, diese Präparate vollständig von ihrem Ammoniakgehalt zu befreien; deshalb haben v. Knorre und Wiesler einen anderen Weg eingeschlagen, um das Grahamsche Salz zu erhalten. Sie erhitzten saures Natriumpyrophosphat langsam, steigerten die Temperatur allmählich bis zur Rotglut und schreckten den Platintiegel durch Eintauchen in kaltes Wasser ab.

Die Äquivalent-Leitfähigkeit der Lösungen bestimmten Tammann und Wiesler, der eine bei 18,8°, der andere bei 25°. Die Ergebnisse sind die folgenden (in alten Quecksilbereinheiten):

v	$\Lambda \cdot 10^7$ (t — 18,8°)	v	$\Lambda \cdot 10^7$ (t — 18,8)	v	$\Lambda \cdot 10^7$ (t — 25°)
1,66	19,0	213,3	36,1	32	31,2
3,33	21,0	426,7	40,7	64	34,1
6,66	23,1	853,3	44,3	128	37,1
13,3	25 3	1707	48,3	256	41,2
26,7	27,2	3413	52,0	512	47,2
53,3	29,7	6827	55,9	1024	53,4
106,7	32,8				

Die Leitfähigkeit ist, verglichen mit der der Tri- und Tetrametaphosphate, klein. Aus diesem Umstand darf man nicht nur auf eine ziemlich komplexe Beschaffenheit des Anions schließen, denn deren Beweglichkeit nimmt mit der Anhäufung der Atome ab, sondern, da sie auch kleiner als bei gänzlich unbeweglichem Anion ist, so nimmt wohl nicht alles Salz an der Leitung teil und ist kolloid gelöst.

Das Grahamsche Natriummetaphosphat ist nicht sehr beständig, es zersetzt sich in Lösung alsbald unter Aufnahme von Wasser und Bildung von

saurem Pyrophosphat. Lösungen, welche kurze Zeit gestanden haben, geben mit Zinkacetat bereits Niederschläge von Zinkpyrophosphat (Wiesler). Aus diesem Grunde ist es auch nicht möglich, die Leitfähigkeitsbestimmungen zur Beurteilung der Konstitution des Salzes heranzuziehen.

Tammann hält das Grahamsche Salz nicht für ein einheitliches Produkt, sondern für eine Mischung mehrerer Hexametaphosphate, dem würde entsprechen, daß die Leitfähigkeiten verschiedener Präparate zum Teil um 20 Prozent voneinander abweichen. Vielleicht ist aber auch hierfür die Bildung von Pyrophosphat, welche in dem hygroskopischen Salz beim Stehen an der Luft erfolgt, verantwortlich zu machen.

Gießt man die Lösung des Grahamschen Salzes in überschüssiges Silbernitrat ein, so erhält man zwei Schichten, ein kristallinisches Salz und eine terpentinartige schwere Flüssigkeit (Tammann).

Das kristallisierende Salz setzt sich mit Chlornatrium um zu der Verbindung $Na_6(PO_3)_6$. Nach seiner Leitfähigkeit gehen bei genügender Verdünnung alle Natriumatome in den Ionenzustand über. Aus den Molekulargewichtsbestimmungen ergibt sich, daß die Dissoziation stufenweise erfolgt, denn bei mittleren Verdünnungen scheinen nur drei Natriumatome als Ionen abgespalten zu sein (Tammann).

Dieses Salz gibt keine Fällungen mit Eisen-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Kobalt-, Quecksilber- und Lithiumsalz, dagegen mit Mangan-, Magnesium-, Uran- und Kaliumsalz. Diese Niederschläge lösen sich im Überschuß von Natriumsalz auf und fließen damit zu harzigen Lösungen zusammen. Flockige Fällungen, weder in Metaphosphat noch im Überschuß des Fällungsmittels löslich, liefern Bariumchlorid und Bleiacetat. Mit Silbernitrat entsteht ein flockiger Niederschlag.

Die terpentinartige Schicht wird beim Behandeln mit überschüssigem Silbernitrat nach längerer Zeit fest und in Wasser unlöslich. Die Zusammensetzung des Produkts läßt sich durch die Formel $Ag_5Na(PO_3)_6$ zum Ausdruck bringen.

Dekametaphosphate. Von wasserlöslichen Metaphosphaten seien noch die Dekametaphosphate erwähnt, welche aus dem unlöslichen Ammoniummetaphosphat durch Umsetzung mit kalten Salzlösungen entstehen. Gut charakterisiert ist das Einwirkungsprodukt von Kalilauge, das kristallinische, sehr schwerlösliche Salz $K_9NH_4(PO_3)_{10} \cdot 10H_2O$. Also auch hier läßt sich nicht das gesamte Ammonium durch Kalium substituieren. Die Existenz dieser Verbindung gilt als wesentlichste Stütze für die Auffassung dieser Salze als Dekametaphosphate.

Das unlösliche Ammoniumsalz quillt mit vielen Schwermetallsalzlösungen zu harzigen Massen auf, welche sich in einem Überschuß von Salzlösung völlig klar auflösen. Silbernitrat dagegen liefert bei der Umsetzung ein pulvriges Silbermetaphosphat.

Bei der Behandlung mit heißem Wasser zerfallen die Dekasalze in zwei Moleküle Pentametaphosphat.

Oktometaphosphate scheiden sich, häufig schön kristallisiert, in der Phosphorsalzperle ab. Schmilzt man nach A. Hollander die Sulfate von Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel oder Zink mit Phosphorsalz in äquimolekularen Mengen zusammen und kühlt die Schmelze unter heftigem Rühren ab, so scheiden sich schöne reguläre Kristalle der Form $\overset{..}{M}_3Na_2(PO_3)_8$ aus. Barium-, Blei- und Kupfersalze liefern Pyrophosphate.

Zusammensetzung	Kristallform	Farbe	
$Co_3Na_2(PO_3)_8$	Komb. von Würfel und Oktaeder	purpurfarb.	Die Kristalle zeigen, obgleich sie regulär sind, Doppelbrechung (optische Anomalie).
$Ni_3Na_2(PO_3)_8$	Komb. von Würfel und Oktaeder	tiefgelb	
$Mg_3Na_2(PO_3)_8$	Rhombendodekaeder	weiß	
$Mn_3Na_2(PO_3)_8$	Würfel (schlecht ausgeb.)	hellrosa	
$Zn_3Na_2(PO_3)_8$	„ „ „	weiß	

Tetrakaidekametaphosphate entstehen beim Zusammenschmelzen von Cobalt- und Nickelsulfat mit natronhaltiger Phosphorsäure (aus Knochen), welche nach Maddrell Tetrakaidekametaphosphate sind. Ihre Zusammensetzung ist $Ni_6Na_2(PO_3)_{14}$ bezw. $Co_6Na_2(PO_3)_{14}$.

Außer den beschriebenen Salzen existieren noch viele andere, welche sich in keine der besprochenen Reihen einordnen lassen. Ihre Konstitution ist noch völlig unbekannt. Sie finden sich in der Tabelle aufgezählt und es ist dort ihre Entstehungsweise nachzusehen.

Polyphosphorsäuren.

Außer der Pyro- und Metaphosphorsäure gibt es Hydrate, welche zwischen beiden in der Mitte stehen und deren Salze durch Zusammenschmelzen von Meta- und Pyrophosphat erhalten werden. Es sind das die von Fleitmann und Henneberg beschriebene Tetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$ und die von Schwarz aufgefundene Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$.

Das Natriumtetraphosphat unterscheidet sich von dem Natriummetaphosphat durch die Unlöslichkeit der Magnesiumverbindung, vom Pyrophosphat durch die Löslichkeit des Silbersalzes in einem großen Überschuß des Natriumsalzes. (?)

Das Natriumtriphosphat bildet eine weiße kristallinische Masse, welche in Wasser sehr leicht löslich ist. Die Fällungen mit Schwermetallsalzen sind stets unvollständig, weil die Triphosphorsäure eine große Neigung zur Bildung komplexer Salze besitzt. Die Schwermetallsalze sind zum Teil gut charakterisiert.

Derivate der Phosphorsäuren.

Die Säuren des Phosphors sind, wie die meisten Säuren, befähigt, ihre Hydroxylgruppen gegen andere Reste Halogene, den Amidrest usw. auszutauschen und es entstehen so eine große Zahl von Derivaten.

Halogenderivate.

Phosphoroxychlorid, PCl_3O. Zum ersten Male beobachtet wurde das Phosphoroxychlorid im Jahre 1847 von Wurtz, der es beim Aufbewahren von Phosphorpentachlorid in einer schlecht verschlossenen Flasche erhielt.

Es entsteht bei der Wechselwirkung zwischen Phosphorpentachlorid und geringen Wassermengen nach der Gleichung

$$PCl_5 + H_2O = PCl_3O + 2\,HCl.$$

Auch andere hydroxylhaltige Verbindungen reagieren in ähnlicher Weise mit Pentachlorid. Am besten stellt man das Oxychlorid dar durch Einwirkung

von Oxalsäure, welche man, völlig trocken, mit Phosphorpentachlorid der Destillation unterwirft.

$$PCl_5 + H_2C_2O_4 = PCl_3O + CO_2 + CO + 2HCl.$$

Auch die Darstellung mit Hilfe von Borsäure wird empfohlen.

Durch Umsetzung von Pentoxyd mit Pentachlorid entsteht es ebenfalls: $3PCl_5 + P_2O_5 = 5POCl_3$ (Kolbe und Lautemann). Die gleichen Autoren stellten seine Entstehung fest bei der Destillation von Chlornatrium mit Phosphorpentoxyd. Sehr merkwürdig ist seine Entstehung bei der Einwirkung eines Gemisches von Kohlenoxyd- und Chlorgas auf Calciumphosphat in Gegenwart von Kohle bei höheren Temperaturen. Die Reaktion verläuft ziemlich glatt nach der Gleichung

$$6CO + 12Cl + Ca_3(PO_4)_2 = 2POCl_3 + 6CO_2 + 3CaCl_2$$ (Riban).

Die günstigsten Temperaturen sind 330 bis 340°, die Bildung ist aber schon bei 180° merklich.

Kleine Mengen des Phosphoroxychlorids entstehen durch Einwirkung von Sauerstoff und besonders von Ozon auf erwärmtes Phosphortrichlorid.

Größere Mengen kann man bereiten, wenn man in das siedende Trichlorid nach und nach kleine Portionen Kaliumchlorat einträgt.

Das Phosphoroxychlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenartigem, die Schleimhäute reizendem Geruch. Ihre Dichte, auf Wasser von 0° bezogen, hat die Werte:

0°	10°	15°	51°	107°	110°	
1,7119	1,6936	1,6863	—	—	—	($H_2O_{4°} = 1$)
1,7116	—	—	1,6494	1,5099	1,5091	($H_2O_{0°} = 1$)

Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 100° ist 0,001230.

Das Molekulargewicht im flüssigen Zustande, aus dem Temperaturkoeffizienten der molekularen Oberflächenenergie berechnet, ist mit dem in Lösungen und im gasförmigen Zustand identisch. Die Oberflächenspannung γ, die Dichte s, die molekulare Oberflächenenergie $\gamma\left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$ und ihr Temperaturkoeffizient sind die folgenden:

Temperatur	s	γ	$\gamma \cdot \left(\frac{M}{s}\right)^{2/3}$	k
18°	1,678	31,91 Dynen	647,7 Erg.	2,124
46,1	1,627	28,37 „	588,0 „	

Der Schmelzpunkt liegt bei —1,5°. Die Neigung zur Unterkühlung ist sehr groß, selbst bei —10° pflegt die Flüssigkeit nicht von selbst zu erstarren, man muß sie animpfen. Der feste Stoff bildet lange, farblose, blättrige oder nadelförmige Kristalle.

Der Siedepunkt liegt nach Thorpe bei 107,2°, während Wurtz ihn zu 110° angibt. Die Dampfdichte hat bei 151° den Wert 5,334, welcher mit dem theoretischen 5,33 übereinstimmt. Bei 275° fand sie Cahours erheblich geringer und es ist daraus zu schließen, daß das Oxychlorid ebenso wie die Pentahalogenide bei hohen Temperaturen eine Dissoziation erleidet, doch sind die Dissoziationsprodukte nicht bekannt. Die kritische Temperatur liegt nach den Berechnungen von Ramsay und Shields bei 329,5°.

Das Phosphoroxychlorid besitzt die Dielektrizitätskonstante 13,9 und

gehört zu denjenigen Lösungsmitteln, welche aufgelöste Salze zu ionisieren vermögen (Walden).

Bei der Bildung des Oxychlorids aus den Elementen werden nach Thomsen 146 Cal, nach Berthelot und Louginine 142,4 Cal in Freiheit gesetzt.

Phosphoroxychlorid wird durch Wasser unter Bildung von HCl und Phosphorsäure zersetzt. Über die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion siehe Seite 407. Der Prozeß verläuft unter einer Wärmeentwicklung von 72,2 Cal.

Als Zwischenprodukte bei dieser Reaktion sollen sich die Chloride der Pyro- und der Metaphosphorsäure $P_2O_3Cl_4$ und PO_2Cl bilden (Besson).

Bei Umsetzung mit hydroxylhaltigen organischen Verbindungen wird die OH-Gruppe durch Cl ausgetauscht.

Fein verteilte Metalle, z. B. Silber und Quecksilber, entziehen dem Oxychlorid Sauerstoff unter Bildung von Phosphortrichlorid. Magnesium und Zink dagegen wirken chlorentziehend und liefern Phosphorsuboxyd.

Von anderen Umsetzungen sei die Reaktion mit Phosphorpentasulfid genannt. Es findet Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel statt, die Produkte sind Phosphorsulfochlorid und Phosphorpentoxyd.

Mit Chloriden schwach elektroaffiner Metalle bildet $POCl_3$ Additionsprodukte (Casselmann), z. B. mit $SnCl_4$, $AlCl_3$, BCl_3, $MgCl_2$; die Verbindung $BCl_3 \cdot POCl_3$ schmilzt bei 73° und sublimiert unter Dissoziation.

Pyrophosphorylchlorid, $P_2O_3Cl_4$. Das Chlorid der Pyrophosphorsäure entsteht bei der Einwirkung von Stickstofftri- und -tetroxyd auf stark gekühltes Phosphortrichlorid. Gleichzeitig entsteht Phosphoroxychlorid und Phosphorpentoxyd, der Stickstoff geht in Stickoxyd und in Nitroxylchlorid über, zum Teil tritt er als freies Element auf. Durch fraktionierte Destillation lassen sich die einzelnen Produkte leicht voneinander trennen.

Das Pyrophosphorylchlorid soll auch beim Erhitzen von Phosphoroxychlorid mit Pentoxyd auf 200° im zugeschmolzenen Rohre sich bilden und ferner als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Wasser auf das Oxychlorid.

Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht bei 7° 1,58 beträgt. Sie siedet unter Zersetzung bei 210—215°. Im festen Zustande kennt man sie noch nicht, sie bleibt bis —50° flüssig.

Bei der Destillation zerfällt sie zum Teil in Phosphoroxychlorid und in Phosphorpentoxyd. Die Destillation unter vermindertem Druck (10 mm) b i 110° liefert ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Metaphosphorylchlorid nach der Gleichung

$$P_2O_3Cl_4 \cdot POCl_3 + PO_2Cl.$$

Die Umsetzung mit Wasser ist sehr energisch, sie ergibt Phosphorsäure und HCl. Organische Substanzen, wie Kork usw., werden durch Pyrophosphorylchlorid verkohlt.

Phosphorpentachlorid reagiert im Sinne der Gleichung

$$P_2O_3Cl_4 + PCl_5 = 3POCl_3,$$

Phosphorpentabromid nach der Gleichung

$$P_2O_3Cl_4 + PBr_5 = 2POCl_2Br + POBr_3.$$

Metaphosphorylchlorid, PO_2Cl, entsteht bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Pentoxyd bei 200° und bei der Destillation von Pyrophosphorylchlorid unter vermindertem Druck.

Es ist eine dickflüssige, durchsichtige Masse, deren Einheitlichkeit aber bezweifelt wird. Beim Erhitzen liefert sie Phosphoroxychlorid und Pentoxyd.

Phosphorigsäurechlorid, $POCl_2$, soll sich bei der Einwirkung von Wasser auf Phosphortrichlorid als Zwischenprodukt bilden. Es wird beschrieben als ein fester, paraffinartiger, sehr hygroskopischer Stoff.

Phosphoroxybromid, $POBr_3$. Bei der Einwirkung von feuchter Luft auf das Phosphorpentabromid entsteht Phosphoroxybromid, ebenso bei der Einwirkung organischer Säuren auf Pentabromid.

Zur Darstellung benutzt man am besten die Einwirkung von Oxalsäure, welche nur gasförmige Nebenprodukte liefert. Man bringt 5 Teile Phosphorbromid mit 1 Teil getrockneter Oxalsäure zusammen. Beim Erwärmen bildet sich ein Gemisch von Oxybromid mit etwas Tribromid, die sich leicht durch Destillation voneinander trennen lassen (Baudrimont).

Das Phosphoroxybromid ist fest und farblos und bildet großblättrige Kristalle. Die Dichte ist 2,822. Sein Schmelzpunkt liegt bei 55°, der Siedepunkt bei 193°. Die Dampfdichte ist etwas größer als die berechnete, 10,06 anstatt 9,92.

Das Oxybromid löst sich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Terpentinöl und ist auch mit Schwefelsäure mischbar; aus dieser Lösung wird durch Wasser das Oxybromid wieder ausgefällt. Die Bildungswärme der Verbindung aus den Elementen beträgt 108,0 Cal (Ogier).

Mit Wasser ist das Oxybromid nicht mischbar, mit der Zeit erfolgt Umsetzung unter Bildung von Orthophosphorsäure und HBr unter Entwicklung von 79,7 Cal.

Chlor vermag das Brom aus dem Oxybromid zu verdrängen. Mit Chlorbrom erfolgt die Substitution stufenweise, es bilden sich die Verbindungen PBr_2ClO, $PBrCl_2O$ und schließlich PCl_3O.

Phosphoroxychlorbromide. Die gemischten Oxyhalogenide ähneln in ihrem Verhalten dem Oxychlorid und Oxybromid.

Der Siedepunkt des Phosphoroxychlordibromids, $POClBr_2$, liegt bei 150—160°. Es zerfällt bei höheren Temperaturen in ein Gemisch von Oxychlorid und Oxybromid.

Das Phosphoroxydichlorbromid, $POCl_2Br$, bildet sich reichlich bei der Einwirkung von Brom auf Äthoxylphosphorchlorür, ferner bei der Umsetzung von Phosphorpentabromid mit Pyrophosphorylchlorid.

Es ist eine farblose Flüssigkeit, deren spez. Gewicht bei 0° 2,059 beträgt. Beim Abkühlen geht sie in den festen Zustand über. Die Verbindung bildet blättrige Kristalle und schmilzt bei 11°. Der Siedepunkt liegt bei 137,6°.

Beim Erhitzen auf hohe Temperaturen zerfällt es ebenso wie das Phosphoroxydibromchlorid. Es ist nicht ausgeschlossen, daß beide Stoffe nur Mischungen von $POCl_3$ und $POBr_3$ sind.

Phosphoroxyfluorid, POF_3, bildet sich bei der Explosion eines Gemenges von zwei Raumteilen Phosphortrifluorid und einem Teil Sauerstoff.

Aus denselben Bestandteilen entsteht es auch in Gegenwart von mäßig erwärmtem Platinschwamm.

Thorpe und Humbly erhielten es durch Erhitzen eines Gemenges von Kryolith und Phosphorsäureanhydrid.

Es entsteht ferner bei der Einwirkung von wasserfreier Flußsäure auf Phosphorsäureanhydrid in einem Metallrohr bei Temperaturen selbst unter

19,5°. Es entwickelt sich unter Wärmeentbindung. Daher darf Fluorwasserstoffgas nicht mit Phosphorpentoxyd getrocknet werden.

Silberfluorid und Phosphoroxychlorid liefern Oxyfluorid und Chlorsilber. Am besten benutzt man zur Darstellung die Reaktion zwischen Phosphoroxychlorid und wasserfreiem Fluorzink. Schon in der Kälte beginnt die Gasentwicklung, wird aber beim mäßigen Erwärmen lebhafter.

Bei 300° getrocknetes, nicht geglühtes Fluorzink wird in ein Reagenzrohr aus Zink gebracht, welches mit einem doppelt durchbohrten paraffinierten Korkstopfen verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht das Rohr eines Tropftrichters, aus dem man das Oxychlorid nach und nach zum Fluorid tropfen lassen kann. Durch die zweite Bohrung führt ein Gasentbindungsrohr aus Blei, an dieses schließt sich ein Messingrohr an, welches auf —20° abgekühlt werden kann und zur Aufnahme von mitgerissenem Oxychlorid dient. Die letzten Mengen von Oxychlorid werden entfernt, indem man das Gas ein mit Fluorzink gefülltes Rohr passieren läßt. Das Oxyfluorid kann über Quecksilber aufgefangen werden.

Die Temperatur darf bei der Darstellung nicht über 50° steigen, da sonst leicht Explosionen eintreten können.

Das Phosphoroxyfluorid ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches unter einem Druck von 15 Atmosphären bei 16° in den flüssigen Zustand übergeht. Die Verflüssigung unter Atmosphärendruck erfolgt unterhalb —40°, seinem Siedepunkt.

Hebt man den Druck im Verflüssigungsrohr plötzlich auf, so erhält man festes Oxyfluorid als eine weiße, dichte Masse, welche bei —68° schmilzt.

Die Gasdichte wurde zu 3,69 beobachtet, der Formel POF_3 entspricht 3,63.

Beim Erhitzen in einem Glasrohr zersetzt sich das Gas sehr langsam. Es entsteht dabei Fluorsilicium und ein Alkaliphosphat, aber kein Belag von Phosphor.

Wasser absorbiert das Gas unter Wärmeentwicklung. An feuchter Luft bildet es weiße Nebel. Ebenso wird es von absolutem Alkohol absorbiert. In trocknem Zustande greift das Oxyfluorid Glas nicht an.

Amide der Phosphorsäure und Phosphorstickstoffverbindungen.

Von der Orthophosphorsäure kann man sich drei verschiedene Amide abgeleitet denken. Die Monoamidophosphorsäure $NH_2 \cdot PO(OH)_2$, die Diamidophosphorsäure $(NH_2)_2 \cdot PO \cdot OH$ und das Phosphorsäuretriamid $(NH_2)_3PO$.

Es liegt nahe, zu versuchen, diese Stoffe durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride der Phosphorsäure, auf Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid darzustellen. Es entstehen in der Tat auf diesem Wege eine ganze Reihe verschiedener stickstoff- und phosphorhaltiger Stoffe, welche früher häufig als Amide der Phosphorsäure angesehen worden sind.

So beschreibt Schiff ein Phosphoryltriamid, durch die Arbeiten von Gladstone und von Mente ist aber die Existenz dieses Körpers sehr fraglich geworden. Teils handelt es sich um Gemische verschiedener Stoffe, teils sind die erhaltenen Produkte höchst komplizierte Verbindungen. Zu den letzteren gehört wahrscheinlich auch das Gerhardtsche Phosphamid.

Die Darstellung der Amidophosphorsäuren ist bisher nur gelungen durch Einwirkung von Ammoniak auf die Chloride von organischen Phosphorsäureverbindungen. So erhielt Stokes die Mono- und die Diamidophosphorsäure.

Durch Abspaltung von Ammoniak und von Wasser kann man sich aus

ihnen weitere Verbindungen abgeleitet denken, die Imidophosphorsäure PO·NH·OH und das Nitril PON, aus dem Triamid das Imidoamid PO·NH·NH_2.

Die Schiffsche Phosphaminsäure scheint in der Hauptsache aus der Imidosäure zu bestehen. Eine Reihe kompliziert gebauter Imidosäuren entstehen beim Abbau der Metaphosphiminsäuren, eigentümlicher Säuren, welche aus den merkwürdigen Chlorphosphorstickstoffen durch Behandlung mit Wasser oder Alkali gebildet werden.

Amidophosphorsäure, $H_2PO_3NH_2$, entsteht beim Verseifen von Diphenylamidophosphat PO·$(OC_6H_5)_2$·NH_2 mit starker Natron- oder Kalilauge. Durch Umsetzung der vorsichtig angesäuerten Lösung mit Bleiacetat erhält man das Bleisalz, welches bei 0° durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden kann. Durch Alkohol wird die freie Säure gefällt.

Sie kristallisiert in Tafeln, ist unlöslich in Alkohol, aber leichtlöslich in Wasser, ihre Lösungen schmecken süßlich und liefern beim Stehen allmählich, schnell beim Kochen Ammoniumphosphat.

Sie bildet zwei Reihen von Amidophosphaten:

Formel	Kristallform	Löslichkeit
$KHPO_3NH_2$	sechseckige Sterne und Rhomboeder	leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol
$K_2PO_3NH_2$	—	sehr leicht löslich in Wasser
$Ba(HPO_3NH_2)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$	—	wenig löslich in Wasser
$BaPO_3NH_2 + H_2O$	—	sehr wenig löslich
Calciumsalze ähnlich		
$Mg(HPO_3NH_2)_2 + 3\frac{1}{4}H_2O$	mikrosk. Nadeln	fast unlöslich
$MgPO_3NH_2 + 7H_2O$	rechtwinkl. Tafeln	löslich in Salmiaklösung
$AgHPO_3NH_2$	dicke, kurze, hexagonale Nadeln	wenig löslich in Wasser, leicht in HNO_3, NH_3 und Essigsäure
$Ag_2PO_3NH_2$	farblose rhombische Tafeln	nicht löslich in Wasser, leicht in HNO_3, NH_3 und Essigsäure

Durch Erhitzen des Silbersalzes entsteht neben metallischem Silber ein Pyrimidophosphat, ein Salz der Säure NH·$(PO(OH)_2)_2$.

Diamidophosphorsäure, $HPO_2(NH_2)_2$. Behandelt man das Dichlorid der Phenylphosphorsäure mit wäßrigem Ammoniak und verseift das entstehende Diamid der Phenylphosphorsäure mit KOH, so erhält man die Diamidophosphorsäure.

Sie ist kristallinisch, im trocknen Zustand beständig, durch Säuren leicht, nicht aber durch Alkalien zersetzbar.

Durch salpetrige Säure wird zuerst Monoamidophosphorsäure, dann freie Orthophosphorsäure gebildet.

Merkwürdig ist die Fähigkeit der Diamidosäure, Basen zu addieren. Sie bildet damit Salze einer neuen Säure, der Diamidotrihydroxylphosphorsäure $P(NH_2)_2(OH)_3$.

Die Salze der Diamidoorthophosphorsäure mit den Alkalien und alkalischen Erden sind außerordentlich leicht löslich. Charakteristisch sind die beiden Silbersalze $AgPO_2(NH_2)_2$ und das von der tautomeren Säure abgeleitete $Ag_2PO_2{}^{NH_2}_{NH}$. Das erstere ist gut kristallisiert, das letztere amorph.

Mit kaltem Wasser erleidet es langsam, mit kochendem schnell Umwandlung. Es spaltet sich in das Salz $AgPO_2(NH_2)_2$ und ein dunkelrotes Salz $Ag_4PN_2HO_2$, welches beim Erhitzen verpufft und von konzentrierter Schwefelsäure unter Feuererscheinung zersetzt wird.

Die Diamidotrihydroxylphosphorsäure ist fünfbasisch; es existieren von ihr Silbersalze mit drei, vier und fünf Atomen Silber. Das Pentasilbersalz $P\begin{cases}(NHAg)_2\\(OAg)_3\end{cases}$ explodiert heftig beim Erhitzen, beim Reiben und Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure. Seine Farbe ist braunrot.

Phosphorstickstoff. An den Versuchen durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid eine Verbindung von Phosphor und Stickstoff zu erhalten, haben sich viele Chemiker beteiligt, so Davy, Rose, Liebig und Wöhler. Die letzteren beschreiben eine Verbindung PN_2, von der später Gerhardt feststellte, daß sie Wasserstoff enthält. Er erteilte ihr den Namen Phospham. Weiter haben sich Bineau, Pauli, Schiff, Chevrier, Salzmann und neuerdings Besson mit der Aufgabe beschäftigt, ohne indes ein gut definiertes Produkt zu erhalten.

Durch Stock und Hofmann ist schließlich ein Verfahren gefunden worden, einen wohlcharakterisierten Phosphorstickstoff von der Zusammensetzung P_3N_5 zu erhalten. Sie stellen ihn dar, indem sie das durch erschöpfende Behandlung von Phosphorpentasulfid mit trocknem Ammoniak in der Kältemischung entstandene Produkt, die Ammoniumsalze der Iminotrithiophosphorsäure und Nitrilodithiophosphorsäure, im Ammoniakstrom auf 230°, später im Wasserstoff- oder Stickstoffstrom vorsichtig höher erhitzten. Es entweicht zunächst Schwefelammonium, später Schwefel und Phosphor, bei heller Rotglut hinterbleibt Phosphorstickstoff P_3N_5.

Die reine Substanz ist weiß, geruch- und geschmacklos, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie zerfällt beim Erhitzen im Vakuum in ihre Elemente, beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Phosphor und Ammoniak. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich spurenweise in Phosphorsäure und Ammoniak. Die Reaktion erfolgt rasch, wenn man den Phosphorstickstoff mit Wasser im Rohr auf 180° erhitzt.

Beim Erhitzen im Chlorstrom fängt sie bei ca. 600° Feuer, im Sauerstoff bei noch höherer Temperatur. Einige Metalle gehen beim Erhitzen mit Phosphorstickstoff in Phosphide über; manche Metalloxyde erleiden Reduktionen, z. B. Bleioxyd, schwer Antimonoxyd, gar nicht wird verändert Zinkoxyd.

Den Phosphorstickstoff im unreinen Zustande scheinen Briegleb und Geuther unter den Händen gehabt zu haben, welche Magnesiumstickstoff und Phosphorpentachlorid aufeinander einwirken ließen.

Die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid liefert neben den hochmolekularen Körpern noch unbekannter Konstitution eine Reihe höchst merkwürdiger Reaktionsprodukte, die Gruppe der Chlorphosphorstickstoffe, welche als Ausgangsmaterial für weitere stickstoffhaltige Derivate der Phosphorsäure, für die Metaphosphimsäuren und Imidophosphorsäuren dienen.

Chlorphosphorstickstoffe. Beim Einleiten von Ammoniak in Phosphorpentachlorid und Erhitzen des Reaktionsprodukts beobachteten Liebig und Wöhler das Auftreten eines Sublimats, welches aus einem schön kristallisierenden Stoff von der empirischen Formel $PNCl_2$ besteht.

Um den Chlorphosphorstickstoff darzustellen, erhitzt man Phosphor-

pentachlorid und Chlorammonium im geschlossenen Rohre auf 150—200°. Von Zeit zu Zeit wird die Kapillare des Rohres geöffnet, um das entstehende Chlorwasserstoffgas zu entlassen. Die im Rohr befindliche butterartige Masse wird der Destillation unterworfen. Neben Chlorphosphorstickstoff geht Phosphorpentachlorid über, welches durch Waschen mit Wasser zu entfernen ist.

Stokes hat nun nachgewiesen, daß dieser Chlorphosphorstickstoff kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch einer Reihe einander sehr ähnlicher Verbindungen ist. Es lassen sich zwei Gruppen solcher Verbindungen unterscheiden. Die Hauptgruppe enthält die Stoffe $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ — diese beiden Substanzen entstehen in der Hauptsache — neben kleinen Mengen von Polymerisationsprodukten $(PNCl_2)_{21}$. Von der anderen Gruppe ist bisher nur ein Vertreter, der Chlorphosphorstickstoff $P_6N_7Cl_9$, aufgefunden worden.

Durch fraktionierte Destillation im Vakuum kann man die verschiedenen Bestandteile des Gemisches voneinander trennen. Bei 200° und einem Druck von 13—15 mm geht ein Gemisch von $(PNCl_2)_3$ und $(PNCl_2)_4$ über. Durch Wiederholung der Destillation und durch Kristallisation gelingt auch die Scheidung dieser beiden Stoffe.

Erhitzt man die genannten Verbindungen auf 250—350°, so polymerisieren sie sich und aus den Polymerisationsprodukten lassen sich durch Vakuumdestillation das Penta-, Hexa- und Heptaphosphonitrilchlorid isolieren. Die Formeln dieser Verbindungen sind durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen sichergestellt.

Die Formel des gelatinösen hochpolymerisierten Erhitzungsprodukts ist nicht sicher bekannt; bei höheren Temperaturen depolymerisiert es sich.

Die Eigenschaften der verschiedenen Chlorphosphorstickstoffe sind aus der folgenden Tabelle zu erkennen.

Formel	Schmelzp.	Siedepunkt 13 mm	Siedepunkt 760 mm	Löslichkeit	Kristallform
$(PNCl_2)_3$	114°	127°	256,5°	l. lösl. Äther, Chloroform, CS_2.	sechsseitige rhomb. Tafeln
$(PNCl_2)_4$	123,5°	188	328,5	(wie oben)	Prismen
$(PNCl_2)_5$	40,5—41	223—224,3	polymerisiert	s. l. l. C_6H_6, Äther, CS_2	lange, flache Kristalle
$(PNCl_2)_6$	91°	261—263	polymerisiert	l. l. C_6H_6, l. Äther, Gasolin	rhomb. Tafeln
$(PNCl_2)_7$	$< -18^0$	289—294	polymerisiert	l. l. C_6H_6, l. Äther, Gasolin	flüssig
$(PNCl_2)x$	unter Rotglut	Depolymerisation		l. l. C_6H_6, l. Äther, Gasolin	gelatinös

Gegen kochendes Wasser, gegen Säuren und Alkalien sind diese Verbindungen außerordentlich beständig. Schüttelt man aber die ätherische Lösung mit Wasser, so werden die Chlorphosphorstickstoffe verseift und es entstehen dabei die sog. Metaphosphimsäuren (s. d.).

Der Chlorphosphorstickstoff $P_6N_7Cl_9$ gehört einer anderen Reihe an; er kristallisiert in rhombischen Prismen, schmilzt bei 237,5° und siedet unter 13 mm Druck bei 251—263°. Bei höherer Temperatur polymerisiert er sich ebenfalls, die Destillation des Polymerisationsprodukts liefert niedrigere Chlorphosphorstickstoffe.

Er löst sich in 20 Teilen kalten, in 5 Teilen siedenden Benzols auf und ist leichtlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich aber in Gasolin und Alkohol.

Die Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen ist schon früher mehrfach erörtert worden. Schon Wichelhaus betrachtet die Verbindung als ein ringförmiges Gebilde mit der Konstitutionsformel

```
          PCl2
         /
        N
       / \
Cl2P—N—N—PCl2,
```

während Stokes anderen Ringformeln den Vorzug gibt. Nach seiner Meinung sind die Konstitutionen durch die folgenden Schemata auszudrücken, die aber keinen Anspruch auf besondere Wahrscheinlichkeit haben:

```
      N              Cl2    Cl2
    //  \             P=N—P
 Cl2P    PCl2         |     ||
    |    ||           N     N   usw.
    N    N            ||    |
     \\ /             P—N=P
      P              Cl2    Cl2
     Cl2
```

Bromphosphorstickstoff, $(PBr_2N)_3$, bildet sich ganz analog der Chlorverbindung bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentabromid. Die Substanz bildet farblose rhomboedrische Kristalle, welche bei 188—190° schmelzen, in Wasser unlöslich und sublimierbar sind.

Metaphosphimsäuren. Schüttelt man die ätherische Lösung der Phosphornitrilchloride mit einer wäßrigen Lösung von essigsaurem Natron, so wird Chlor gegen Hydroxyl ausgetauscht. Aber nur bei den niederen Gliedern ist es möglich, auf diesem Wege die entstehenden Produkte rein darzustellen. Die Derivate der höheren Chlorphosphorstickstoffe erhält man am besten, wenn man die ätherische Lösung der letzteren mit Natronlauge (1 : 4) schüttelt und dann aus der alkalischen Lösung die sirupösen Salze durch Alkohol fällt, wieder in Wasser löst und die Behandlung mit Alkohol und Wasser so lange fortsetzt, bis alles Chlor als Chlornatrium entfernt ist.

Die hydroxylhaltigen Säuren $(PN(OH)_2)_n$ nennt man Metaphosphimsäuren, in ihrem Verhalten unterscheiden sich die verschiedenen Glieder der Reihe kaum voneinander. Es sind sehr beständige Verbindungen, welche beim Kochen mit Alkalien kein Ammoniak entwickeln.

Nur die Glieder mit 3, 4, 5 und 6 $PNCl_2$-Gruppen liefern Metaphosphimsäuren. Die höheren Glieder gehen beim Behandeln mit Alkalien in Säuren über, welche ein Molekül Wasser mehr enthalten als die Metaphosphimsäuren. Das Heptaphosphonitrilchlorid z. B. liefert eine Säure $P_7N_7O_{15}H_{16}$.

Aus den Metaphosphimsäuren lassen sich durch die Behandlung mit Alkalien entsprechende Säuren, die Amidoimidophosphorsäuren erhalten. Stokes faßt die Metaphosphimsäuren als die Laktame dieser wasserreicheren Säuren auf.

Aus den Konstitutionsformeln sind die Beziehungen zu erkennen. Die Amidoimidosäuren haben nur offene Ketten. Als Beispiel möge die beständigste, die Tetrametaphosphimsäure dienen.

```
          H                          O  H  O·OH  H  O·OH  H  O·OH
HO·OP—N—PO·OH          (OH)2P—N—P  —  N—P  —  N—P  — NH2
    |        |                    Amidotriimidotetraphosphorsäure.
   HN      NH
    |        |
HO·OP—N—PO·OH
          H
Tetrametaphosphimsäure
```

Die Tetrametaphosphimsäure geht am schwierigsten von den homologen Gliedern in die offene Kette über. Die Ringform mit vier Stickstoff- und vier Phosphoratomen ist sehr beständig. Es mögen hier ähnliche Gründe für die Beständigkeit maßgebend sein wie bei den fünf- und sechsgliedrigen Kohlenstoffringen. Stokes überträgt die Bayersche Spannungstheorie auf die Metaphosphimsäuren.

Trimetaphosphimsäure. Die freie Trimetaphosphimsäure kristallisiert nicht. Ihre Salze sind in der Tabelle kurz charakterisiert. Durch Kochen mit Salpetersäure geht sie in Ammoniak und Metaphosphorsäure über. Als Zwischenprodukte treten die Diimidotriphosphorsäure $H_7P_3N_2O_8$ und die Imidodiphosphorsäure $H_5P_2NO_6$ auf.

Trimetaphosphimate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	
$Na_3H_3P_3N_3O_6 + 4H_2O$	—	in Wasser löslich	verliert bei 100° 3 Mol H_2O
$(NH_4)_3H_3P_3N_3O_6 + H_2O$	perlmutterglänzende Blättchen	"	—
Kaliumsalz	nicht beob.	sehr löslich	—
Magnesiumsalz	" "	"	dient zur Trennung von den Zersetzungsprodukten
$Ag_3H_3P_3N_3O_6$	monokline Tafeln	schwerlöslich	—
$Ag_6H_2P_3N_3O_7$	Niederschlag	"	entsteht mit ammoniak. Silberlösung
$Ag_4H_2P_3N_3O_6$	"	unlöslich	aus dem wasserhaltigen Salz $Na_4H_4P_3N_3O_7 + H_2O$ und Silbernitrat

Tetrametaphosphimsäure. Ihre Darstellung ist der der Trimetaphosphimsäure analog. Das Ausgangsmaterial $P_4N_4Cl_8$ kann in ätherischer Lösung mit Wasser geschüttelt werden, ohne daß die auftretende Salzsäure Spaltungen hervorruft. Die Tetrametaphosphimsäure ist das beständigste Glied der Reihe.

Die freie Säure bildet farblose Nadeln, die Zusammensetzung der kristallisierten Verbindung ist $H_8P_4N_4O_8 \cdot 2H_2O$. Bei 20° lösen 100 Teile Wasser nur 0,64 Teile Säure auf. Durch Zusatz von Mineralsäuren wird, wie bei allen schwerlöslichen schwachen Säuren, die Löslichkeit vermindert (Ionenreaktion).

Selbst durch Königswasser wird sie nur langsam angegriffen. Die zum Teil sehr gut charakterisierten Salze finden sich in der Tabelle.

Tetrametaphosphimate:

Formel	Kristallform	Löslichkeit	
$K_2H_6P_4N_4O_8$	rechtwinkl. Prismen	in Essigsäure schwerlöslich	
$K_4H_4P_4N_4O_8$	große schiefe Tafeln	sehr leichtlöslich	
$Na_4H_4P_4N_4O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$	kurze Prismen	löslich in Wasser	
$(NH_4)_2H_6P_4N_4O_8$	vier- oder sechsseitige Prismen mit Basis	schwerlösl. in Essigsäure	
$(NH_4)_4H_4P_4N_4O_8 + 4H_2O$	monokline Prismen mit Pinakoiden und Basis	leichtlösl. in Wasser durch Alkohol gefällt	
$Ba_2H_4P_4N_4O_8 + 2H_2O$	Niederschlag	schwerlöslich	
$Ag_4H_4P_4N_4O_8$	amorph, beim Kochen krist.	"	
$Ag_3P_4N_4O_9H_2$	amorph, gelb	"	aus ammoniakalischer Lösung

Pentametaphosphimsäure. Die freie Pentametaphosphimsäure erhält man durch Zerlegung ihres Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff in der Kälte. Die Lösung hat einen sauren zusammenziehenden Geschmack. Durch Alkohol wird sie gallertig gefällt, der Niederschlag scheint aber nicht rein zu sein.

Von den Salzen, welche schlecht charakterisiert und nur schwer in reinem Zustande darstellbar sind, scheint nur das Silbersalz der Laktamform anzugehören. Die anderen sind wohl alle der Amidotetrimidopentaphosphorsäure zuzuordnen.

Pentametaphosphimate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	
$Na_5H_5P_5N_5O_{10} \cdot 2H_2O$	amorph	leichtlöslich	durch Alkohol fällbar
$Na_4H_6P_5N_5O_{10} \cdot 2H_2O$	"	"	durch Alkohol fällbar
Bariumsalz	amorpher Niederschlag	unlösl. in Wasser und Essigsäure	
$Mg_2H_6P_5N_5O_{10} \cdot 5H_2O$	amorpher Niederschlag	unlösl. in Wasser, wenig löslich in Essigsäure	
$Mg(H_8P_5N_5O_{10})_2$	nicht kristallisiert	sehr leichtlöslich	
$Ag_5H_5P_5N_5O_{10}$	flockiger Niederschlag		

Die Lösungen der Alkalisalze mit 5 Atomen Metall reagieren stark alkalisch und ziehen Kohlensäure aus der Luft an, sind also weitgehend hydrolytisch gespalten.

Durch Kochen mit Essigsäure läßt sich die Pentametaphosphimsäure abbauen. Ihre Zersetzungsgeschwindigkeit ist größer als die der Tetrametaphosphimsäure, aber kleiner als die der Trimetaphosphimsäure. Das Endprodukt des Abbaues ist Orthophosphorsäure.

Von den Zwischengliedern sind beobachtet: Tetrametaphosphimsäure, Triimidotetraphosphorsäure, $H_9P_4N_3O_{10}$, und Diimidotriphosphorsäure $H_7P_3N_2O_8$.

Hexametaphosphimsäure. Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt und wird erhalten durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Silbersalz. Der Geschmack der Lösung ist mehr adstringierend als sauer. Durch Alkohol läßt sie sich nicht fällen, beim Verdunsten erleidet sie Zersetzung.

Man kann sie auffassen als das Laktam der Amidopentimidohexaphosphorsäure. Im großen und ganzen verhält sie sich wie die Pentasäure.

Hexametaphosphimate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	
$Na_6H_6P_6N_6O_{12} . 2H_2O$	amorph	leichtlöslich	durch Alkohol fällbar
Magnesiumsalz	amorph, Niederschlag	schwerlöslich	wie das Pentametaphosphimat
$Ag_6H_6P_6N_6O_{12}$	gallertartiger Niederschlag	„	

Auch die Hexametaphosphimsäure liefert beim Abbau mit Essigsäure ebensowie die Pentasäure Tetrametaphosphimsäure.

Amidohexlmidoheptaphosphorsäure, $H_{16}P_7N_7O_{15}$. Durch Verseifung des Heptaphosphonitrilchlorids erhält man keine Säure von der Form $H_{14}P_7N_7O_{14}$, sondern nur die wasserreichere. Ihre Salze ähneln denen der niederen Glieder.

Amidoheximidoheptaphosphate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit
$Na_7H_9P_7N_7O_{15} . 2H_2O$?	amorph	leicht löslich
$Ag_7H_9P_7N_7O_{15}$	halbgallertiger Niederschlag	unlöslich

Amide der Metaphosphimsäuren. Das bei der Einwirkung von trocknem Ammoniak auf den Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$ entstehende Chloramid $P_3N_3Cl_4(NH_2)_2$ tauscht beim Schütteln seiner ätherischen Lösung mit Natronlauge Chlor gegen Hydroxyl aus, es entsteht das Natriumsalz des Trimetaphosphimsäurediamids. Aus diesem läßt sich ein Silbersalz darstellen, welches amorph ist und in seiner Zusammensetzung variiert.

Beim Schütteln der verschiedenen Phosphorchlornitride mit Ammoniak findet heftige Reaktion statt und es bilden sich Ammoniumsalze der Metaphosphimamide. Die Silbersalze, welche indes keine konstante Zusammensetzung besitzen, färben sich mit Kaliumhydroxyd gelb.

Imidophosphorsäuren.

Diese Abbauprodukte der Metaphosphimsäuren entstehen beim Kochen ihrer Natriumsalze mit 30prozentiger Essigsäure. Die Amidogruppe der wasserhaltigen Säuren wird dabei zunächst gegen Hydroxyl ausgetauscht. Im weiteren Verlaufe der Reaktion wird die Gruppe PO^{NH}_{OH} abgespalten und es entstehen Imidophosphorsäuren mit kürzerer Kette.

Beim Abbau der höheren Glieder bildet sich als erstes Produkt stets Tetrametaphosphimsäure, welche weiter gespalten wird in Triimidotetraphosphorsäure und Diimidotriphosphorsäure. Die letztere findet sich auch stets unter den Spaltungsprodukten der Trimetaphosphimsäure zusammen mit der Imidodiphosphorsäure. Das Endprodukt ist Orthophosphorsäure.

In diese Reihe scheint auch die Schiffsche Phosphaminsäure zu gehören, sie ist möglicherweise das Anfangsglied der Reihe, die Imidophosphorsäure PO^{NH}_{OH}.

Imidodiphosphorsäure (Gladstones Pyrophosphamsäure?), $P_2NO_6H_5$. Das Natriumsalz kristallisiert nicht; es existieren die Silbersalze $Ag_3H_2P_2NO_6$ und $Ag_4HP_2NO_6$, von denen das letztere kristallinisch ist.

Diimidotriphosphorsäure, $P_3N_2O_8H_7$. Salze: $Na_3H_4P_3N_2O_8$, Täfelchen, leicht löslich in Wasser. Silbersalze $Ag_3H_4P_3N_2O_8$ und $Ag_5H_2P_3N_2O_8$.

Triimidotetraphosphorsäure, $P_4N_3O_{10}H_9$. Die freie Säure ist nicht bekannt, aber die folgenden Salze:

$Na_4H_5P_4N_3O_{10}$, rhombische oder sechsseitige Platten, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Natriumacetat, schwerlöslich in Alkohol.

$Ag_4H_5P_4N_3O_{10}$, amorpher Niederschlag, wird beim Stehen sandig, kristallinisch, unlöslich in Wasser.

Imidophosphorsäure (Schiffs Phosphaminsäure), PO·NH·OH. Bei der Einwirkung von Ammoniakgas auf Phosphorpentoxyd bildet sich eine weiße, amorphe Masse, welche von Schiff als Phosphaminsäure, von Stokes als Gemisch aufgefaßt wird, dessen Hauptbestandteil Imidophosphorsäure ist.

Die Masse ist in Wasser und Alkohol leichtlöslich. Beim Kochen der Lösung tritt Zersetzung ein, indem ein Teil des Ammoniaks abgespalten wird. Die Überführung in Phosphorsäure ist nicht ganz leicht, mehrfaches Eindampfen der Lösung mit Salpetersäure und Kaliumchlorat ist dazu notwendig.

Die Säure bildet nur eine Reihe von Salzen, welche in reinem Zustande kaum darstellbar sind. Die Lösungen geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge.

Metallsalz	Farbe und Form des Niederschlags	Löslichkeit
Zn	weiß, gelatinös	Löslich in Ammoniak, Chlorammonium und in Säuren
Cd	weiß	
Pb	weiß, flockig	
Cu	blau	
Co	violett	
Ni	blau	
Ag	weiß	
Sn	weiß, körnig	

Ammoniakderivate der Phosphorsäure von unbekannter Konstitution.

Phospham, $(PN_2H)_x$. Leitet man in Phosphorpentachlorid trocknes Ammoniakgas ein, so wird es unter starker Wärmeentwicklung absorbiert. Erhitzt man das Einwirkungsprodukt unter Luftabschluß, so entweichen Salzsäure und Chlorammonium und es hinterbleibt das sogenannte Phosphans, dessen einfachste Formel nach der Analyse PN_2H ist.

Das Phosphans ist ein weißes, lockeres Pulver, welches in Rotglut weder schmilzt noch sich verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich.

Beim Erhitzen an der Luft oxydiert es sich sehr langsam zu Pentoxyd. Mit Nitrat und Chlorat gemischt verpufft es heftig.

Mit schmelzendem Ätzkali oder Bariumhydroxyd gibt es Ammoniak und sekundäres Kaliumphosphat oder Bariumphosphat unter Feuererscheinung.

Phosphamid, $PO·NH_2·NH$ (?). Behandelt man die durch Sättigen von Phosphorpentachlorid mit Ammoniak entstehende weiße Masse mit Wasser, um das Chlorammonium zu entfernen, kocht sie mit verdünntem Alkali und verdünnten Säuren aus und wäscht mit Wasser nach, so hinterbleibt ein weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Beim Erhitzen zerfällt es in Ammoniak und Phosphorylnitrid und geht beim Erhitzen mit Wasser in Phosphorsäure und Ammmoniak über. Kochen mit Kaliumhydroxyd bewirkt in kürzerer Zeit die gleiche Reaktion, ebenso wie warme, verdünnte Schwefelsäure.

Phosphorsäuretriamid, $PO(NH_2)_3$ (?). Leitet man in Phosphoroxychlorid trocknes Ammoniakgas unter Kühlung und indem man die entstehenden Massen zerteilt, so erhält man ein weißes, amorphes Produkt, welches man mit Wasser von Chlorammonium befreien kann.

Die Substanz ist sehr widerstandsfähig gegen kochendes Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren. Durch konzentrierte Schwefelsäure und schmelzendes Kaliumhydroxyd wird Ammoniak und Phosphorsäure gebildet.

Phosphorylnitrid, (PON)x. Durch Erhitzen von Phosphamid und Phosphorsäuretriamid (siehe diese) unter Luftabschluß entsteht ein weißes, amorphes Pulver, welches bei Rotglut schmilzt und zu einer glasigen, schwarzen Masse erstarrt.

Säuren und Alkalien in Lösung wirken nicht darauf ein, nur schmelzende Alkalien vermögen eine Spaltung in Phosphat und Ammoniak zu bewirken.

Fluorphosphamid, $PF_3(NH_2)_2$, entsteht durch Einwirkung von gasförmigem Ammoniak auf Phosphorchlorfluorid. Es ist ein leichter, weißer Stoff, welcher sich in Wasser auflöst.

Schwefelverbindungen des Phosphors.

Schwefel verbindet sich mit Phosphor in mehreren Verhältnissen. Es existieren Sulfide von der Zusammensetzung P_4S_3, P_3S_6, P_2S_5 und P_4S_7. In älteren Abhandlungen sind noch mehr Sulfide erwähnt, so werden z. B. Verbindungen von der Formel P_4S und P_4S_2 beschrieben, welche sich bei niedrigen Temperaturen aus den Elementen bilden sollen. Neuere Untersuchungen haben indes ergeben, daß die vermeintlichen flüssigen Verbindungen nichts anderes sind als Auflösungen von Schwefel in weißem Phosphor, dessen Schmelzpunkt durch die gelösten Schwefelmengen sehr weit heruntergedrückt ist.

Andere, wie das Phosphortrisulfid P_2S_3, haben sich als Gemenge mehrerer Sulfide herausgestellt. P_2S_3 ist ein Gemisch von P_4S_3 und P_4S_7.

Die Sulfide des Phosphors bilden sich durchweg beim Zusammenschmelzen von Schwefel und rotem Phosphor (mit weißem Phosphor verläuft die Reaktion unter Explosion) im richtigen Verhältnis in einer Kohlensäureatmosphäre. Ist die Reaktion an einer Stelle eingeleitet, so pflanzt sie sich von selbst durch die ganze Masse fort.

Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 (Phosphorsesquisulfid) wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 4 Atomgewichten rotem Phosphor mit 3 Atomgewichten Schwefel.

Man schüttet eine kleine Menge des Gemischs in ein Kölbchen und erhitzt in einer Kohlensäureatmosphäre. Bei 114° ungefähr schmilzt zunächst der Schwefel, bei 125—130° bläht sich die Masse auf, fällt dann wieder zusammen und wird bei 150—160° dickflüssiger. Die Reaktion tritt beim Erwärmen auf 250° ein, sie erfolgt unter starker Wärmeentwicklung, infolgederen ein in die Masse gestecktes Thermometer auf 300 bis 360° steigt. Man kann dann frisches Gemisch nachfüllen. Die Reaktion schreitet fort, und das Thermometer behält seinen hohen Stand.

Das Einwirkungsprodukt hat nach dem Abkühlen graugelbe Farbe und kristallinische Struktur. Es läßt sich durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstoff oder durch Destillation unter vermindertem Druck reinigen. Auch kann man durch Petroläther aus der Schwefelkohlenstofflösung ein reines Präparat ausfüllen (Mai und Schaffer).

Im reinen Zustand ist das Tetraphosphortrisulfid schwach hellgelb, fast farblos. Es kristallisiert in rhombischen Prismen. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166° (Helff).

Unter 10 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 225 bis 235°. In Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht auf, und aus der Siedepunktserhöhung dieser Lösungen ist das Molekulargewicht 228—264 statt 218 bestimmt. Auch die Dampfdichte unter vermindertem Druck bei Siedetemperatur des Schwefels ergab das Molekulargewicht 216 statt 218. Andere Lösungsmittel sind Phosphortrichlorid und Phosphorsulfochlorid.

Durch Alkohol und Äther wird es zersetzt. Von Schwefelalkalien wird es unter Bildung komplexer Verbindungen gelöst.

An der Luft entzündet es sich bei ungefähr 100°. Bei tieferen Temperaturen hält sich die Verbindung unverändert. Wasser wirkt erst bei höheren Temperaturen zersetzend ein. Als Zersetzungsprodukte entstehen phosphorige Säure und Schwefelwasserstoff.

Es ist noch die merkwürdige Tatsache zu erwähnen, daß sich ganz reines Phosphorsulfid bei einer Temperatur von 40 bis 60° unter Leuchten oxydiert, es entwickelt dabei eigenartig, aber nicht nach Phosphor riechende Dämpfe. Das Leuchten erfolgt unter ähnlichen Bedingungen wie beim Phosphor selbst. Es besteht ein maximaler Sauerstoffleuchtdruck, organische Dämpfe vermögen genau wie beim Phosphor das Leuchten zu verhindern (Scharff). Ein Unterschied liegt nur darin, daß die Erscheinungen, welche man beim Phosphor bei Zimmertemperatur beobachten kann, beim Sesquisulfid erst bei höherer Temperatur eintreten. Auch beim Kochen mit Wasser tritt ganz ähnlich wie beim weißen Phosphor, nur nicht so intensiv, ein Leuchten auf. Die Mitscherlichsche Probe ist also nicht brauchbar, um das Sulfid und weißen Phosphor, welche beide in der Zündholzindustrie verwendet werden, zu unterscheiden. Mit Rücksicht auf das Weißphosphorgesetz, welches die Benutzung des giftigen Phosphors verbietet, ist diese Tatsache von Wichtigkeit. Die beiden einander so ähnlichen Stoffe lassen sich aber mit Sicherheit dadurch unterscheiden, daß Luft, welche bei einer Temperatur von 30° bis 40° über weißen Phosphor (selbst wenn er in Spuren vorhanden ist), ein Elektroskop zur Entladung bringt, während sie, wenn sie über Phosphorsesquisulfid gegangen ist, dieses Verhalten nicht zeigt (Schenck und Scharff).

Die Zersetzung des Sesquisulfids erfolgt erst, wenn man die Substanz im Kohlensäurestrom auf 380° erhitzt. Bei dieser Temperatur wird Phosphor abgespalten (Mai und Schaffer).

Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7. Erhitzt man roten Phosphor und Schwefel im Verhältnis 2 : 3, so erhält man nicht, wie man erwarten sollte, die Verbindung P_2S_3. Das Rohprodukt ist weich und klebrig. Die Destillation unter vermindertem Druck liefert einen leichter und einen schwerer flüchtigen Teil.

Unter 286° geht eine schwach rötlich gefärbte Flüssigkeit über, welche zu einer schwefelgelben, weichen Masse erstarrt und aus Tetraphosphortrisulfid besteht.

Die Fraktion 286 bis 332° dagegen wird fest und kristallinisch. Sie enthält im wesentlichen das Heptasulfid. In fast allen Lösungsmitteln ist es unlöslich.

Das Molekulargewicht ist zu 337 statt 348 für P_4S_7 aus der Dampfdichte 11,67 statt 12,05 bei vermindertem Druck in Siedetemperatur von P_2S_5 bestimmt worden.

Triphosphorhexasulfid, P_3S_6. Wenn man ein Atomgewicht roten Phosphor mit zwei Atomgewichten Schwefel in der für die anderen Sulfide angegebenen Weise erhitzt, so erhält man ein hartes, graugelbes Reaktionsprodukt, welches der Hauptsache nach aus Triphosphorhexasulfid besteht. Durch Destillation im Vakuum läßt es sich reinigen.

Denselben Stoff erhält man auch, wenn man Schwefel und weißen Phosphor in Schwefelkohlenstofflösung im geschlossenen Rohr erhitzt.

Im reinen Zustand ist das Hexasulfid hellgelb, sein Dampf schwach grüngelb, die erstarrte Masse zeigt strahlig kristallinische Beschaffenheit. Die durchsichtigen Kristalle erreichen oft eine Länge von zwei bis drei Zentimetern. Der Schmelzpunkt liegt bei 296—298°.

Unter einem Druck von 10 mm liegt der Siedepunkt bei 335—338°. Die Dampfdichte ist 9,63 entsprechend dem Molargewicht 279. P_3S_6 fordert 9,87, für das Molargewicht 285.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst sich das Hexasulfid ebenfalls nicht auf.

Phosphorpentasulfid, P_2S_5. Das Phosphorpentasulfid entsteht durch Zusammenschmelzen von zwei Atomgewichten Phosphor mit fünf Atomgewichten Schwefel in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Reinigung erfolgt durch Destillation des Einwirkungsprodukts im Vakuum.

Auch in Lösung läßt sich dieses Sulfid darstellen, wenn man Schwefel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff auflöst und die Mischung im Rohr auf 210° erhitzt.

Da von Boulouch beobachtet wurde, daß die Vereinigung von Schwefel und Phosphor durch etwas zugesetztes Jod beschleunigt wird, haben Stock und v. Schönthan mit Erfolg versucht, die Vereinigung der beiden Elemente beim Erhitzen ihrer Schwefelkohlenstofflösung durch einen Jodzusatz zu befördern. Die Vereinigung vollzieht sich unter diesen Umständen schon bei 120°, und man erhält sehr reine Präparate. Sie geben folgende Vorschrift an:

„In ein einseitig zugenietetes Mannesmannrohr von 10 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite und 50 cm Länge wird eine Lösung von 20 g weißem Phosphor, 60 g Schwefel und 0,5 g Jod in 150 ccm Schwefelkohlenstoff gegeben und die offene Seite des Rohres mittels eines verschraubbaren Eisenkopfes verschlossen, wobei durch einen flachen Bleiring völlige Abdichtung erzielt wird. Nach 12stündigem Erhitzen auf 120—130° ist die Bildung des Pentasulfids erfolgt; das Rohr wird dann abgekühlt, geöffnet und der über den abgeschiedenen Kristallen stehende Schwefelkohlenstoff abgegossen. Er enthält unter anderem das zugesetzte Jod unverändert gelöst."

Das aus dem Rohr mechanisch herausbeförderte Produkt wird von seinen Verunreinigungen durch Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff, in dem es etwas löslich ist (1 : 195), getrennt.

Das Rohprodukt ist graugelb und zum Teil schön kristallisiert.

Das reine Pentasulfid erinnert in seiner Färbung an Schwefelblumen. Dünne Kristalle sind fast farblos. Der Schmelzpunkt wurde von allen Beobachtern bei 274—276° gefunden.

Der Siedepunkt liegt bei 530°, unter dem Druck von 10 mm Quecksilbersäule bei 336—340°. Die Farbe des Dampfes ist gelb, aber heller als die des Schwefeldampfes. Seine Dichte wurde experimentell gefunden zwischen 7,56 und 7,67. Die Theorie fordert 7,69, entsprechend der Formel P_2S_5 (V und C. Meyer), auf $O_2 = 32$ bezogen 218 statt 222 für P_2S_5.

Die ebullioskopische Methode unter Verwendung von Schwefelkohlenstoff

als Lösungsmittel liefert aber Werte für das Molekulargewicht, welche zeigen, daß man es in Lösung mit der Verbindung P_4S_{10} zu tun hat (Stock und Thiel). Gefunden wurden Molekulargrößen zwischen 482 und 491, der theoretische Wert ist 444 für P_4S_{10}.

Außer dieser Modifikation haben Stock und Thiel noch eine zweite Form des Phosphorpentasulfids aufgefunden, welche in Schwefelkohlenstoff erheblich löslicher ist, als die alte. Die Unterschiede der beiden Formen sind in der Tabelle zusammengestellt:

	Gewöhnliches Pentasulfid	Leichter schmelzendes Pentasulfid
Darstellung	Durch wiederholtes Umkristallisieren des Rohsulfids aus heißem Schwefelkohlenstoff	Durch schnelle Kondensation der Dämpfe des gewöhnlichen Sulfids, Auslaugen mit kaltem Schwefelkohlenstoff und Kristallisation der Lösung
Aussehen	Hellgelbe Kristalle, an der Luft ziemlich beständig	Weißliche Kristalle, an der Luft stark Schwefelwasserstoff entwickelnd
Löslichkeit in siedendem Schwefelkohlenstoff	1 : 195	1 : 30
Dichte	2.03	2,08
Schmelzpunkt	275—276	bei 255° größtenteils, „ 275° ganz geschmolzen
Molekulargewicht in siedendem Schwefelkohlenstoff	444 — P_4S_{10}	ca. 360 zwischen P_2S_5 und P_4S_{10}

Die Lösung der leichter schmelzenden Form ist viel heller als die des gewöhnlichen, so daß sicher molekulare Unterschiede zwischen beiden vorhanden sind. Die neue Form ist in ganz reinem Zustande, wie es scheint, schwer erhältlich, infolgedessen ist über ihren wahren Charakter bisher noch nichts zu sagen.

Auf die Existenz einer dritten sehr labilen Form, welche aber nur bei sehr tiefen Temperaturen beständig ist, grüne Färbung besitzt und bei etwa 100° plötzlich unter Knistern in gelbes Sulfid übergeht, deuten Beobachtungen Stocks hin, welcher ein bouteillengrünes Sublimat erhielt, als er das auf 450° erhitzte Sulfid in ein mit flüssiger Luft gekühltes Gefäß destillierte.

An der Luft verbrennt das Pentasulfid mit fahler Flamme unter Verbreitung eines starken Rauches.

Mit Wasser setzt es sich um unter Bildung von Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff.

Mit sauerstoffhaltigen, organischen Substanzen reagiert es unter Austausch von Schwefel und Sauerstoff. Es entsteht Phosphorpentoxyd und geschwefelte organische Substanzen.

Ätzende Alkalien und Ammoniak lösen das Pentasulfid unter Gelbfärbung und Bildung von Sulfophosphaten auf. Aus diesen Lösungen wird durch Säuren Schwefel gefällt, daneben entwickeln sich große Mengen von Schwefelwasserstoff.

Phosphorpentachlorid liefert mit Pentasulfid Phosphorsulfochlorid nach der Gleichung

$$P_2S_5 + 3\,PCl_5 = 5\,PSCl_3.$$

Tetrachlorkohlenstoff liefert mit dem Sulfid ebenfalls Phosphorsulfochlorid und daneben Schwefelkohlenstoff.

Der Schwefelphosphor ist imstande, trockenes Ammoniak zu addieren. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Verbindung $P_2S_5 \cdot 6\,NH_3$, bei 20° die ammoniakreichere $P_2S_5 \cdot 7\,NH_3$. Die erste ist gelb, die zweite farblos.

Diese Molekularverbindungen geben verschiedene interessante Umsetzungsprodukte. Beim Erhitzen liefern sie den Phosphorstickstoff P_3N_5. In verflüssigtem Ammoniak bilden sich die beiden farblosen Verbindungen $PS_3N_4H_{13}$ und $PS_2N_3H_8$, das Triammoniumsalz der Iminotrithiophosphorsäure und das Diammoniumsalz der Nitrilodithiophosphorsäure, die weiter unten näher behandelt werden sollen (Stock und Hoffmann).

Einen Überblick über die verschiedenen PS-Verbindungen gibt folgende Zusammenstellung:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Löslichkeit
P_4S_3	166°	230° (10 mm)	löslich in CS_2, PCl_3, $PSCl_3$ etc.
P_4S_7	—	286—332° (10 mm)	unlöslich
P_3S_6	297°	336° (10 mm)	unlöslich
P_2S_5	275°	340 (10 mm) 530 (760 mm)	in CS_2 (verschiedene Modif. verschieden stark)

Die Erstarrungstemperaturen (Helff) von weißem Phosphor, dessen Schmelzpunkt 44,2° durch Zusatz von Schwefel bis zu +8° (um 36,2°) erniedrigt werden kann, zeigen, daß der Schwefel hier das Molargewicht ca. 240, d. h. ca. S_8 besitzt, wenn man die aus der P-Schmelzwärme 5,24 Cal berechnete Molarerniedrigung 384° (1 Mol gelöster Stoff in 100 g Phosphor) annimmt. Es ist bemerkenswert, daß hiernach bei diesen tieferen Temperaturen die vorher besprochenen PS-Verbindungen sich noch nicht bilden, sondern ein ganz anderes molekulares Gleichgewichtssystem sich einstellt, das aber insofern labil ist, als bei Temperaturerhöhung die Affinitäten zwischen P und S aktiv werden.

Phosphoroxysulfid, $P_4O_6S_4$. Schmilzt man Phosphortrioxyd in einer Kohlensäureatmosphäre bei 160° mit Schwefel zusammen, so bildet sich ein farbloses Phosphoroxysulfid von der Zusammensetzung $P_4O_6S_4$, welches in rektangulären Kristallen kristallisiert, bei 102° schmilzt und bei 295° siedet.

Die Dampfdichte stimmt mit der aus der Formel berechneten überein. In Schwefelkohlenstoff löst sich der Stoff ohne Veränderung.

Durch Wasser wird er leicht gelöst und unter Bildung von Schwefelwasserstoff und phosphoriger Säure zerzsetzt.

Phosphoroxysulfid, $P_2O_2S_3$. Das Phosphoroxysulfid, $P_2O_2S_3$, bildet sich, wenn man eine Lösung von Schwefelwasserstoff in Phosphoroxychlorid längere Zeit bei 0° stehen läßt.

Von dieser Verbindung existieren zwei Modifikationen, eine kristallinische und eine amorphe, welche bei Erhitzen auf 150° mit $POCl_3$ in die kristallinische übergeht. Der Schmelzpunkt der kristallisierten liegt bei 300°.

Erhitzt man die Substanz im Vakuum auf 150°, so sublimiert Phosphor-

pentoxyd. Von Wasser wird sie unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt.

Thiophosphorsäuren (Sulfophosphorsäuren).

Ersetzt man in der Phosphorsäure den Sauerstoff ganz oder teilweise durch Schwefel, so erhält man die Sulfo- oder Thiophosphorsäuren, welche zwar nicht im freien Zustande bekannt sind, aber eine große Zahl wohlcharakterisierter Salze bilden.

Die vollständig substituierten Phosphate erhält man beim Zusammenschmelzen von Schwefelmetallen mit Schwefelphosphor nach berechnetem Verhältnis im zugeschmolzenen Rohre, während die schwefelärmeren Verbindungen, die Mono-, Di- und Trisulfophosphate durch Einwirkung von mäßig konzentrierter Natronlauge auf Phosphorpentasulfid entstehen. Als Nebenprodukte bilden sich Polysulfide, welche sich leicht durch Alkohol entfernen lassen. In der Hauptsache liefert die Reaktion Dithiophosphat.

Salze der Tetrathiophosphorsäure scheinen bei dieser Gelegenheit nicht zu entstehen. Salze der Trithiophosphorsäure zu isolieren, ist bis jetzt ebenfalls noch nicht gelungen, obgleich sie sicher auftreten, wenn die Reaktionstemperatur 20° nicht übersteigt. Man kennt aber ihre Reaktionen. Aus dem Gemisch läßt sich die Dithiophosphorsäure in der Form ihres schwer löslichen Strontiumsalzes leicht entfernen, die Lösung enthält Trithiophosphat. Die Fällungsreaktionen der verschiedenen Säuren sind weiter unten tabellarisch zusammengestellt.

Dithiophosphate sind zu erhalten durch Einwirkung von Alkalien und Schwefelalkalien auf Phosphorpentasulfid. Das Natriumsalz läßt sich leicht rein darstellen, es fällt zusammen mit Trithiophosphat beim Zusatz von Alkohol aus der Lösung heraus. Erwärmt man die Auflösung der gefällten Masse auf 50 bis 55°, so wandelt sich unter Sulfidbildung das Trithiophosphat in Dithiophosphat um. Durch Alkohol wird reines Natriumdithiophosphat ausgefällt.

Dithiophosphate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	Schmelzpunkt
$Na_3PS_2O_2 . 11 H_2O$	farblos, sechsseitig-prismatisch	sehr leicht	45–46°
$K_3PS_2O_2$	nicht kristallinisch	„	—
$(NH_4)_3PS_2O_2 . 2 H_2O$	farblose, feine Nadeln	„	—
$Ba_3(PS_2O_2)_2 . 8 H_2O$	weißer Niederschlag Seidenglanz	„ —	—
$Ca_3(PS_2O)_2$	farblose Nadeln	sehr leicht	—
$Mg_3(PS_2O_2)_2$	nicht kristallinisch	„	
$MgNH_4PS_2O_2 . 6 H_2O$	sternförmig gruppierte Nädelchen	in Ammoniak schwerlöslich	—

Monothiophosphate: Erwärmt man die Lösung der Tri- und Dithiophosphate auf 90°, so findet allmählich Umwandlung in Monothiophophate und schließlich in Orthophosphate statt unter Schwefelwasserstoffentwicklung. Wurtz hat sie früher durch Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulfochlorid erhalten. Am charakteristischsten ist das Natronsalz.

Monothiophosphate.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	Schmelzpunkt
$Na_3PSO_3 . 12 H_2O$	dünne, sechsseitige Blättchen	leichtlöslich	60°
K_3PSO_3	} ölige Flüssigkeiten	"	—
$(NH_4)_3PSO_3$			
$Mg_3(PSO_3)_2 . 20 H_2O$	weißes Kristallpulver	schwerlöslich	—
$MgNH_4PSO_3 . 9 H_2O$	sternförmig gruppierte Nädelchen	in Ammoniak schwerlöslich	—

Die löslichen Sulfophosphate werden beim Kochen in Lösung nach und nach zersetzt unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Orthophosphat.

Die freien Säuren sind nicht beständig, ihre H·-Ionen bilden Schwefelwasserstoff, und Orthophosphorsäure hinterbleibt.

Reaktionen der Thiophosphorsäuren.

Salze des	Monothiophosphor	Dithiophosphor	Trithiophosphors
Ca	weißer vol. Niederschlag	—	—
Sr	"	} Niederschlag weiß, seideglänzend	—
Ba	"		Niederschlag weiß
Cd, Cu, Ag und Hg·	Niederschläge zersetzen sich allmählich, schnell beim Kochen unter Bildung von Schwefelmetall		
Hg··	gelb bis braunroter Niederschlag, beim Kochen schwarz; viel Hg··-Salz erzeugt einen weißen, nicht zersetzlichen Niederschlag		
Mn	weißer Niederschlag	Grünfärbung	—
Fe··	Fällung, schmutzig graugrün	—	—
Fe··· wenig	intensiv rote Färbungen, beim Kochen FeS; alkalisulfidhaltige Lösungen geben intensiv grüne Färbungen		
Überschuß	dunkelrotbrauner Niederschlag	—	—
Co	blauer Niederschag, löslich in Monothiophosphat, Lösung intensiv blau	schmutziggrüner Niederschlag, löslich im Überschuß, Lösung intensiv grün	rote bis braune Färbung
Ni	Niederschlag hellgrün	Niederschlag schmutzigblau	

Die Salze der drei Säuren mit dem gleichen Metall sind um so leichter löslich, je mehr Schwefel sie enthalten.

Die Salze der Tetrasulfophosphorsäure mit Alkalien und alkalischen Erden sind nicht existenzfähig, wohl aber die der Schwermetalle. Sie bilden sich teils beim Zusammenschmelzen von Chloriden, teils von Sulfiden mit Phosphorpentasulfid.

In ähnlicher Weise bilden sich auch Thiophosphite von der allgemeinen Form M_3PS_3, Thiohypophosphate $M_4P_2S_6$ und Thiopyrophosphate $M_4P_2S_7$ und außerdem einige Verbindungen, zu denen Analoga in der Sauerstoffreihe nicht existieren, z. B. Cu_4PS_3, Ag_4PS_3, Fe_2PS_3, Ni_2PS_3 etc. Diese Substanzen sind zum Teil sehr schön kristallisiert.

Auch ein Ester der Tetrathiophosphorsäure $(C_2H_5)_3PS_4$ ist bekannt, er wurde von Carius entdeckt und war die erste bekannte Verbindung der normalen Sulfophosphorsäure.

Die löslichen Thiophosphate werden von Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Kaliumdichromat, Kaliumpermanganat und Ferricyankalium unter Schwefelabscheidung oxydiert. In der gleichen Weise wirkt Jod auf Monothiophosphat, während die Reaktion mit Di- und Trithiophosphat ohne Schwefelabscheidung verläuft. Möglicherweise bilden sich bei dieser Gelegenheit Verbindungen, welche sich den Polythionaten an die Seite stellen lassen.

Die Analyse dieser Salze führt man am besten aus, indem man die ammoniakalische Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd in der Wärme oxydiert, den Schwefel als Sulfat und den Phosphor als Magnesiumpyrophosphat zur Wägung bringt.

Derivate der Thiophosphorsäuren.

Phosphorsulfochlorid, $PSCl_3$. Das Phosphorsulfochlorid bildet sich bei einer großen Reihe von Reaktionen. Es wurde von Wöhler und Hiller durch Erhitzen von Phosphor mit Schwefelchlorid erhalten. Es entsteht ferner durch direkte Addition von Schwefel an Phosphortrichlorid, wenn man die beiden Stoffe im geschlossenen Rohre auf 130° erhitzt. Phosphortrichlorid tritt auch mit Chlorschwefel und mit Thioxylchlorid bei 160° so in Reaktion, daß neben Oxychlorid Sulfochlorid entsteht.

Phosphorpentachlorid reagiert mit vielen schwefelhaltigen Stoffen, mit Schwefelwasserstoff, mit Schwefelkohlenstoff und vor allem mit Phosphorpentasulfid, indem Schwefel an die Stelle von zwei Chloratomen tritt. In ähnlicher Weise werden auch Schwefelmetalle durch den Dampf des Pentachlorids in Chlormetalle übergeführt unter Bildung von Sulfochlorid. Auch Phosphoroxychlorid mit Pentasulfid auf 150° erhitzt, liefert Sulfochlorid.

Das Phosphorsulfochlorid ist eine farblose, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch. Ihre Dichte beträgt bei 0° 1,6682, bei 22° 1,634.

Der Siedepunkt liegt bei 125°. Die Dampfdichte ist etwas größer als der theoretische Wert 5,80. Beobachtet wurden Werte zwischen 5,88 und 5,96.

Das Sulfochlorid löst Schwefel und Phosphor in der Wärme auf, beim Abkühlen kristallisieren die gelösten Stoffe wieder aus. Die Flüssigkeit ist in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff mischbar.

Bei hohen Temperaturen, z. B. beim Durchleiten des Dampfes durch glühende Röhren, findet Zersetzung des Sulfochlorids statt. Spaltungsprodukte sind Schwefel, Chlorschwefel und Phosphorchlorür.

Durch Wasser wird das Sulfochlorid in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zersetzt, und es tritt dabei H_2S, HCl und Phosphorsäure auf. Über die Zersetzungsgeschwindigkeit siehe S. 407.

Der Dampf verbrennt nur sehr schwer, die Explosion desselben mit Sauerstoff ist äußerst schwach. Lebhafter ist die Reaktion mit Chlor, bei welcher Phosphorpentachlorid und Chlorschwefel entstehen.

Durch metallisches Quecksilber wird die siedende Flüssigkeit zerlegt, es bilden sich Chlorid, Sulfid und Phosphid des Quecksilbers.

Durch Alkalihydroxyde entstehen neben Chloriden Salze der Sulfophosphorsäuren.

Auf sauerstoffhaltige, organische Verbindungen wirkt das Sulfochlorid ganz ähnlich wie das Pentasulfid unter Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel.

Phosphorsulfobromid, $PSBr_3$, wurde zuerst von Baudrimont durch Kochen von Phosphortribromid mit Schwefelblumen dargestellt. Zur Darstellung empfiehlt sich aber mehr das folgende Verfahren:

Gleiche Teile Phosphor und Schwefel werden in Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Kühlung nach und nach acht Teile Brom zugegeben. Durch Destillation wird die Mischung von Schwefelkohlenstoff befreit. Später geht das Sulfobromid über, welches sich durch Behandeln mit Wasser in ein Hydrat von der Zusammensetzung $PSBr_3 \cdot H_2O$ überführen läßt.

Das Hydrat wird in Schwefelkohlenstoff gelöst und durch Behandeln mit Chlorcalcium zerlegt.

Das reine Phosphorsulfobromid ist ein fester Körper (Michaelis), welcher aus Phosphortribromid in gelben regulären Oktaedern kristallisiert. Bei 17° hat es das spez. Gewicht 2,85. Bei 38° schmilzt die Verbindung zu einer gelblichen, lichtbrechenden Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen braun färbt. Beim Sieden zersetzt sie sich, bei 175° geht Phosphorbromür, bei 212—215° unzersetztes Sulfobromid über; es dissoziiert also anscheinend in $PBr_3 + S$ und hat erst bei höherer Konzentration des abgespaltenen Schwefels genügend kleinen Partialdruck von PBr_3.

Die Reaktionen sind denen des Sulfochlorids ähnlich.

Merkwürdig ist die Verbindung mit Wasser von der Zusammensetzung $PBr_3S \cdot H_2O$. Sie bildet eine gelbe, kristallinische Masse von aromatischem Geruche. Ihr spezifisches Gewicht bei 18° ist 2,7937. Der Schmelzpunkt liegt bei 35°. Beim Übergang in den flüssigen Zustand spaltet sich das Hydrat in seine Bestandteile. Es scheint sich gegen H_2O ähnlich wie $SnCl_4$ zu verhalten. Es löst und verbindet sich damit, wird aber langsam hydrolytisch zerlegt.

Außer diesem Sulfobromid, welches man der Orthothiophosphorsäure zuordnen muß, existiert noch ein Bromid der Pyrothiophosphorsäure $P_2S_3Br_4$ (Michaelis). Es entsteht, wenn man Phosphortrisulfid in Schwefelkohlenstoff suspendiert und zu der Suspension tropfenweise eine Auflösung von Brom in Schwefelkohlenstoff fügt. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibt eine ölige, hellgelbe, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. Ihr spezifisches Gewicht bei 17° ist 2,2621. Bei der Destillation zerfällt sie unter Schwefelabscheidung in Phosphorpentasulfid und ein Gemisch von Phosphorsulfobromid und Phosphorbromür.

Phosphorsulfobromid, $PSCl_2Br$, wird analog der entsprechenden Sauerstoffverbindung dargestellt. Man erhält es durch Einwirkung von Brom auf Äthylphosphorsulfochlorid. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$PSCl_2C_2H_5 + 2\,Br = PSCl_2Br + C_2H_5Br.$$

Das Phosphorsulfobromchlorid ist eine schwach gelbe Flüssigkeit von stechendem aromatischen Geruche. Bei 150° beginnt sie unter teilweiser Zersetzung zu sieden.

Die Zerlegung mit Wasser erfolgt sehr langsam, die Flüssigkeit läßt sich sogar teilweise mit Wasserdampf destillieren.

Phosphorsulfojodide kennt man mehrere. $P_4S_3J_2$, große, goldgelbe Prismen. Schmelzpunkt 106°. $P_2S_2J_2$, rote Prismen; P_2SJ_4, tiefrote Kristalle.

Phosphorsulfofluorid, PSF_3. Erhitzt man Arsenfluorür mit Phosphorsulfochlorid oder behandelt man in einem Metallrohre eine Mischung von Wismut- oder Bleifluorid und Phosphorpentasulfid bei 250° in einer Stickstoffatmosphäre, so erhält man ein Gas von höchst unangenehmem Geruche.

Dasselbe entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefel auf das Phosphorpentafluorid.

Die Dichte dieses Gases entspricht der aus der Formel PSF_3 berechneten.

Unter 10 bis 11 Atmosphären läßt sich das Sulfofluorid verflüssigen.

Es entzündet sich von selbst an der Luft, dabei entstehen Phosphorpentafluorid, Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd.

Durch den elektrischen Funken wird das Gas zerlegt, Phosphor und Schwefel werden abgeschieden und es bilden sich die gasförmigen Produkte Phosphortri- und -pentafluorid.

Wasser zerlegt das Gas, es bilden sich Phosphorsäure, H_2S und HF. Die Einwirkung der Alkalien liefert ähnliche Resultate, es treten dabei noch die Salze der Monothiophosphorsäure auf.

Phosphoroxychlorsulfid, $P_2O_2SCl_4$ entsteht durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphoroxychlorid bei 100°. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt unter 30°. Sie siedet unter 10 mm Druck bei 104°, unter 30 mm bei 118°. An der Luft zersetzt sie sich.

Amide der Thiophosphorsäuren.

Von den Thiophosphorsäuren, speziell von der Monothiophosphorsäure leiten sich ebenfalls mehrere Amide ab von der Formel $PS(NH_2)(OH)_2$, $PS(NH_2)_2OH$ und $PS(NH_2)_3$.

Sie entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid. Es scheinen aber auch bei dieser Reaktion Gemische zu entstehen, denn die Angaben der Beobachter über die einzelnen Verbindungen weichen stark voneinander ab.

Hierher gehören auch die Produkte, welche Stock und Hofmann durch Umsetzung von Phosphorpentasulfid mit flüssigem Ammoniak erhielten, die Ammoniumsalze der Iminotrithiophosphorsäure $NH:P\cdot(SH)_3$ und der Nitrilodithiophosphorsäure $N:P(SH)_2$.

Die Thiophosphormonaminsäure gibt mit Cadmium- und Bleisalzen Niederschläge; Quecksilberchlorid liefert Phosphorsulfochlorid und bei einem Überschuß von Säuren Schwefelquecksilber.

Die Thiophosphordiaminsäure zersetzt sich beim Einengen unter Schwefelabscheidung. Mit vielen Schwermetallsalzen entstehen Niederschläge. Die Säure entsteht auch bei der Umsetzung von Ammoniak mit Phosphorsulfofluorid (Thorpe und Rodger).

Thiophosphorsäuretriamid erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Phosphorsulfochlorid. Es stellt eine weiße amorphe Masse dar und ist in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff unlöslich. In der Wärme wird die Verbindung durch Wasser unter Entwicklung von H_2S in das Ammoniumsalz der Monothiophosphorsäure übergeführt.

Das spezifische Gewicht bei 13° ist 1,7. Beim Erhitzen über 200° entweicht NH_4HS und es soll schließlich Phospham zurückbleiben.

Die Ammoniumsalze der Imidotrithiophosphorsäure und der Nitrilodithiophosphorsäure entstehen durch Behandeln von Phosphorpentasulfid bezw. den Additionsprodukten P_2S_5, 6 NH_3 und P_2S_5, 7 NH_3, deren erstes Stock und Hofmann als $S[P \cdot NH(SNH_4)_2]_2$ Tetraammoniumdiimidopentathiopyrophosphat betrachten, mit überschüssigem, flüssigen Ammoniak. Dabei bilden sich die beiden Verbindungen $PS_3N_4H_{13}$ und $PS_2N_3H_8$. Beim vorsichtigen Versetzen mit Wasser gibt die erste unter Austausch der Iminogruppe gegen Sauerstoff ein Salz der Trithiophosphorsäure.

Beide Salze geben beim Erhitzen NH_3 und H_2S ab und liefern eine ganze Reihe zum Teil gelb gefärbter Produkte, z. B. PSN, die schließlich bei höherer Temperatur, indem noch Schwefel und Phosphor entweichen, in den Phosphorstickstoff P_3N_5 übergehen.

Phosphorselenide.

Selen verbindet sich wie der Schwefel mit Phosphor in mehreren Verhältnissen, beschrieben sind die Verbindungen P_4Se, P_2Se, P_2Se_3 und P_2Se_5.

Man erhält sie, wenn man Selen und roten Phosphor scharf getrocknet im Verbindungsverhältnis gemischt, im Kohlensäurestrom zusammenschmilzt.

Durch Wasser werden sie unter Entwicklung von Selenwasserstoff zersetzt, fast alle Präparate riechen nach diesem unangenehmen Gas.

Mit Alkalien erhält man Selenophosphite, nicht nur aus dem Triselenid, sondern auch aus dem Pentaselenid, welche sich bei höheren Temperaturen (70—80°), genau analog den Sulfophosphaten, in H_2Se und Phosphate spalten.

In konzentriertem Alkali sind die Selenophosphite schwer löslich, die folgenden Salze sind genauer untersucht.

Zusammensetzung	Farbe	Kristallform	Zersetzungstemperatur
$K_3HPSe_3 \cdot 2^1/_2\,H_2O$	schwachgrünlich, fast farblos	Oktaeder, doppeltbrechend, starker Diamantglanz	80°
$K_4P_2Se_5S \cdot 5\,H_2O$	farblos	"	"
$Na_3PSe_3O \cdot 10\,H_2O$	schwachgrün	langgestreckte Prismen doppeltbrechend	

Alle diese Verbindungen geben mit Ammoniak und Magnesiamischung gut kristallisierende Doppelsalze.

Bei allen Verbindungen mit den schwächer negativen Elementen, wie S, N, Se, J, tritt die Homöopolarität*) in Gestalt ihrer sehr mannigfaltigen Formeltypen auffällig zutage.

Literatur zu dem Kapitel Phosphor.

Einleitung.

Vorkommen des Apatits: Zirkel, Photographie I, 432.

Elementarer Phosphor.

Geschichte: Kopp, Geschichte der Chemie, Bd. 3; Roscoe-Schorlemmer, Ausführliches Lehrbuch der Chemie. Bd. 1.

Darstellung des weißen Phosphors: C. W. Scheele, Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen, herausgegeben von A. E. Nordenskjöld, S. 39 und 397; Wöhler, Pogg. Ann. 17, 179, 1829.

*) s. Abegg, Z. anorg. Chem. 50, 309 (1906).

Elektrothermisches Verfahren: Ztschr. f. Elektrochemie 2, 254; 3, 551, 1898—1899; 4, 16, 1899—1900; Jahrb. d. Elektrochemie VI, 293.
Darstellungsbedingungen: W. Hempel, Ztschr. f. angew. Chemie 18, 132, 401; M. Neumann, 18, 289, 1905.
Produktion und Preis: Wichelhaus, Wirtschaftliche Bedeutung chemischer Arbeit, 2. Aufl., S. 49.
Verunreinigungen: Wittstock, Pogg. Ann. 31, 126, 1834; Cl. Winkler, Ber. d. D. chem. Ges. 33, 1694, 1900.
Reinigung: Noelting und Feuerstein, Ber. d. D. chem. Ges. 33, 2684, 1900.

Weißer Phosphor. Eigenschaften.

Kristallform: Retgers, Z. f. anorg. Chem. 5, 218, 1894.
Lichtbrechung der Kristalle: Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867; Gladstone u. Dale, Pogg. Ann. 108, 632, 1859; Damien, C. r. 91, 323, 1880.
Dichte: Pisati u. de Franchis, Ber. d. D. chem. Ges. 8, 70, 1875.
Spez. Wärme: Regnault, Ann. de chim [3] 26, 286, 1849; Person, Ann. de chim. [3] 21, 295, 1847.
Schmelzwärme: Petterson, J. f. prakt. Chem. [2] 24, 129, 293, 1881; Person, Ann. de chim. [3] 21, 295, 1847.
Molekulare Gefrierpunktsdepression: Helff, Z. f. phys. Chem. 12, 220, 1893; Schenck und Buck, Ber. d. D. chem. Ges. 37, 915, 1904.
Dichteänderung bei Schmelzen: Leduc, C. r. 113, 259, 1891.
Dichte des flüssigen Phosphors: J. de physique 10, 1881; Ber. d. D. chem. Ges. 8, 70, 1875; 13, 2147, 1880.
Ausdehnungskoeffizienten: Leduc, C. r. 113, 259, 1891; Pisati und De Franchis, Ber. d. D. chem. Ges. 8, 70, 1875.
Brechungskoeffizienten: Damien, C. r. 91, 323, 1880.
Dielektrizitätskonstante: Schlundt, Journ. Phys. Chem. 8, 122, 1904.
Molekulare Oberflächenenergie: Aston und Ramsay, Journ. of the Chem. Soc. 65, 173, 1894.
Dampfdruck: Schrötter, Wien. Akad. Ber. 1848, S. 130; Lieb. Ann. 68, 247, 1848; Hittorf, Pogg. Ann. 126, 193, 1865; Troost und Hautefeuille, Ann. de chim. et de physique [5] 2, 145, 1874.
Dampfdichte: Troost u. Deville, C. r. 56, 891, 1863; V. Meyer u. Biltz, Ber. 22, 725, 1889; J. Mensching u. V. Meyer, Lieb. Ann. 240, 317, 1887; Paterno u. Nasini, Ber. 21, 2155, 1888.
Verhältnis der spez. Wärmen des Dampfes: De Lucchi, Nuov. Cim. [3] 11, 11, 1882.
Brechungsexponent des Dampfes: Le Roux. Vgl. Brühl, Z. f. phys. Chem. 7, 25—27 (1891).
Molekulargewicht des gelösten Phosphors: Beckmann, Z. f. phys. Chem. 5, 76, 1890; Hertz, Z. f. phys. Chem. 6, 358, 1890.
Autoxydation des weißen Phosphors: Centnerszwer, Z. f. phys. Chem. 26, 1, 1898 (Literatur); W. Müller, Ber. 3, 84, 1870; Joubert, Thèses, Paris 1874, Ann. scient. de l'Ecole norm. sup. [2] III, 1874, 209; C. r. 78, 1853, 1874; Ewan, Z. f. phys. Chem. 34, 248, 1900; van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik, herausgegeben von Cohen, S. 85; Jorissen und Ringer, Chem. News 92, 150, 1905; Russell, J. of the Chem. Soc. 83, 1263, 1903; Jungfleisch, C. r. 140, 444, 1905.
Leitfähigkeit der Phosphorluft: Harms, Phys. Ztschr. 4, 436, 1902—1903; Jahrb. d. Elektronik 1, 291, 1904; Elster und Geitel, Phys. Ztschr. 4, 457, 1902—1903; Bloch, C. r. 137, 1040, 1903; C. G. Schmidt, Ann. d. Phys. [4] 10, 704, 1903; Phys. Ztschr. 4, 293, 1902—1903; Schenck, Banthin und Mihr, Ber. 39, 1506, 1906.
Ozonbildung: Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. 34, 248, 1900.

Roter Phosphor.

Darstellung: Schrötter, Sitzungsber. Wiener Akad. 1, 130, 1848; 2, 441, 1849; 8, 241, 1852; 9, 414, 1852.
Einfluß der Erhitzung: Troost und Hautefeuille, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 2, 145, 1874.
Kristallisierter roter Phosphor: Hittorf, Pogg. Ann. 126, 193, 1865; Linck, Ber. 32, 887, 1899; Retgers, Z. f. anorg. Chem. 5, 211, 1894; Muthmann, Z. f. anorg. Chem. 4, 303, 1893.

Hellroter Phosphor: Schenck, Ber. 35, 351, 1902; 36, 979, 1903; 36, 4202, 1903; Z. f. Elektrochem. 11, 117, 1905; Buck, Inauguraldissertation Marburg 1904.

Die Beziehungen zwischen dem weißen und dem roten Phosphor.

Umwandlungskinetik: Hittorf, Pogg. Ann. 126, 193; Lemoine, Ann. de chim. et de phys. [4] 24, 129, 1871; Schenck, Ber. 36, 4202, 1903; Buck, Inauguraldissertation Marburg 1904.

Polymorphie oder Polymerie? Ostwald, Grundlinien der anorgan. Chem., Leipzig 1900; Wegscheider und Kaufler, Sitzungsber. Wiener Akad. math.-naturw. Kl. CXL, 606; Arktowski, Ztschr. f. anorg. Chem. 12, 225, 1896; Schaum, Lieb. Ann. 300, 221, 1898; Schenck, Z. f. Elektrochem. 11, 117, (1905).

Dampfdrucke: Hittorf, Pogg. Ann. 126, 193, 1865; Troost und Hautefeuille, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 2, 145, 1874; Chapman, J. Chem. Soc. 75, 734, 1899; A. Siemens, Arb. aus d. kaiserl. Gesundheitsamt 42, (1So6), Heft 2; Ref., Z. f. Elektrochem. 12 (1906), 862.

Umwandlungswärme: Giran, C. r. 136, 677, 1903.

Kolloidaler Phosphor. The Svedberg, Ber. 39, (1906), 1714.

Analytisches: Schenck u. Scharff, Ber. 39, 1522, 1906; A. Siemens, Arb. aus d. kaiserl. Gesundheitsamt 24 (1906), Heft 2.

Eigenschaften des Phosphors in Verbindungen.

Atomvolumen: Kopp, Lieb. Ann. 100, 14, 1856; Thorpe, Journ. Chem. Soc. 37, 378, 1880.

Atomrefraktion: Kanonikoff, J. f. prakt. Chem. [2] 31, 359, 1885; Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867; Zecchini, Z. f. phys. Chem. 12, 505, 1893; Rend. R. Acc. Lincei, Classe fisiche Vol. II. 1. Sem. 31.

Phosphorwasserstoffe.

Phosphin.

Reindarstellung: C. r. 130, 1390—1394; 1314—1316, 1900.

Brechungsexponent: Z. f. phys. Chem. 7, 25—27, 1891.

Löslichkeit: Dybkowski, J. 1866, 735.; D. M. Kooij, Z. f. phys. Chem. 12, 156, 1893.

Verflüssigung: Olszewski, Phil. Mag. [5] 39, 188–212, 1895.

Dampfdrucke usw.: Mc Intosh u. B. D. Steele, Proz. Roy. Soc. London 73, 450, 1904.

Brechungsexponenten (flüssig): Bleckrode vgl. Dammer, Anorgan. Chem. II, 1, 101.

Zersetzungskinetik: Cohen-van't Hoff, Studien zur chemischen Dynamik; Kooij, Z. f. phys. Chem. 12, 157—161, 1893.

Entzündung und Verbrennung, Explosionsgrenze: Labillardière, Ann. chim. 6, 304 1817; J. v. d. Stadt, Z. f. phys. Chem. 12, 322, 1893.

Katalytische Wirkung: Bredig, Anorgan. Fermente, S. 78 (Leipzig 1901).

Phosphoniumverbindungen.

Jodid: Labillardière, Ann. de chim. 6, 304, 1817.

Darstellung: A. W. Hofmann, Ber. 6, 286, 1873.

Kristallform: Rose, Pogg. Ann. 24, 151, 1832.

Bromid und Chlorid: Lemoine, Bull. soc. chim. [2] 33, 144, 1880; Ogier, C. r. 89, 705, 1879; Tammann, Arch. néerl. 1901, 244; auch Z. f. Elektrochemie 8, 158, 1902; Briner, Journ. Chim. Phys. 4, 1906, 476.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

Thénard, Ann. de chim. [3] 14, 5, 1845; A. W. Hofmann, Ber. 7, 531, 1874; Gattermann und Haußknecht, Ber. 23, 1174, 1890.

Fester Phosphorwasserstoff.

Entstehung: Leverrier, Ann. de chim. 60, 174, 1806; Besson, C. r. 111, 972, 1890.

Molekulargewicht: Schenck u. Buck, Ber. 37, 915, 1904.

Polyphosphide: Schenck, Ber. 36, 990, 1903; Stock, Ber. 36, 1120, 1903; Flückiger, Ann. d. Pharm. 230, 159.

sog. Phosphorsuboxyd: Michaelis u. Pitsch, Lieb. Ann. 310, 45, 1900; Michaelis u. v. Arend, Lieb. Ann. 314, 266, 1901.

Metallphosphide.

Granger, Ann. de chim. et de phys. [7] 14, 5, 1901; Campbell u. Babcock; v. Jüptner, Ber. 39, 2369, 1906.

Alkylverbindungen des Phosphors.

Darstellung: Thénard, Berzelius' Jahresbericht **26**, 598; A. W. Hofmann, Ber. **4**, 205, 430, 605, 1871; **6**, 302, 1873.

Molekulare Leitfähigkeit der Tetralkylphosphoniumsalze: Bredig, Z. f. phys. Chem. **13**, 230, 301, 1894; Kohlrausch u. Holborn, S. 173.

Autoxydation der tertiären Phosphine: van't Hoff, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 411, 1895; Ewan, Ztschr. f. phys. Chem. **16**, 315, 1895; Jorissen, Ber. **29**, 1707, 1896; Engler u. Weinberg, Ber. **31**, 3056, 1898; Mihr, Inauguraldissertation, Marburg 1905.

Halogenverbindungen.

Trichlorid. Dichte: Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 243.

Ausdehnungskoeffizient: Pierre, Lieb. Ann. **64**, 168, 1847.

Oberflächenspannung: Ramsay u. Shields, Z. f. phys. Chem. **12**, 432, 1893.

Lichtbrechung: Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, 3. Aufl., S. 676.

Dielektrizitätskonstante: Walden, Z. f. anorg. Chem. **29**, 371, 1902.

Dampfdruck: Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 339, 1862.

Kritische Temperatur: Pawlewski, Ber. **15**, 2463, 1882.

Ausdehnung des Dampfes: Troost und Hautefeuille, C. r. **83**, 333, 1876.

Verdampfungswärme: Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 913 (1862),

Lichtbrechung desselben: Mascart cf. Brühl, Z. phys. Chem. **7**, 25—27, 1891.

Spez. Wärme desselben: Regnault vgl. Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, Physikal.-chem. Tabellen, 3. Aufl., S. 406.

Reaktion mit Wasser: Besson, C. r. **125**, 771, 1897.

Geschwindigkeit derselben: Carrara u. Zopellari, Gazz. chim. ital. **26**, I, 483 bis 493, 1896.

Komplexe Verbindungen: Schützenberger, C. r. **53**, 637, 1861; **14**, 97, 1842; **17**, 482, 1843; **18**, 101, 148, 1844; Baudrimont, Ann. chim. [4] **2**, 6 (1864); Rosenheim u. Loewenstamm, Z. f. anorg. Chem. **10**, 394 1895; W. Levy, Inauguraldissertation, Berlin 1904.

Pentachlorid.

Schmelzpunkt: Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 247, 1852.

Dampfdichte: Cahours, Lieb. Ann. **141**, 42, 1867; Wurtz, Ber. **3**, 572, 1870.

Komplexe Verbindungen: Besson, C. r. **111**, 972, 1890; Tütschew, Lieb. Ann. **141**, 111, 1867; Weber, J. f. prakt. Chem. **77**, 65, 1859; Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 258, 1852; Baudrimont, J. f. prakt. Chem. **87**, 300, 1862; **88**, 78, 1863; Cronander, Ber. **6**, 1466, 1873.

Phosphorbromür.

Ausdehnungskoeffizient: Pierre, Lieb. Ann. **64**, 168, 1848.

Kritische Temperatur: Goldberg, Cristiania Vid. Selskabs Forhandlinger 1882, Nr. 20.

Umsetzung mit Wasser: Carrara u. Zoppelari, Gazz. chim. ital. **26**, I, 483—493, 1896.

Versch. Konstanten: Christomanos, Z. f. anorg. Chem. **41**. 276—290, 1904.

Phosphorpentabromid.

Bildung: Gladstone, J. f. prakt. Chem. **49**, 40, 1850.

Dimorphie: Baudrimont, Ann. chim. phys. [4] **2**. 5 (1864); Kastle u. Beatty, Am. Chem. Journ. **23**, 505—509.

Dissoziation: Kastle u. Beatty, Am. Chem. Journ. **21**, 392—398.

Phosphorchlorbromid.

Geuther u. Michaelis, Z. f. prakt. Chem. [2] **7**, 159, 1873; Michaelis, Ber. **5**. 9 und 411, 1872; Prinvault, C. r. **74**, 868, 1872.

Phosphorjodür.

Corenwinder, Ann. de chim. et phys. [3] **42**, 129, 1854; Besson, C. r. **124** 1346—1349, 1894; A. W. Hofmann, Lieb. Ann. **103**, 355, 1857; Troost, C. r. **95**, 293, 1882.

Phosphortrijodid.

Besson, Troost, cf. Jodür.

Phosphorfluoride.

Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen, übersetzt von Zettel, Berlin 1900.

Thorpe, Lieb. Ann. 182, 201, 1876.
Bildungswärme: Berthelot, C. r. 100, 172, 1885.
Fluorphosphorige Säure: Berthelot, Ann. de chim. et de phys. [6] 6, 358, 1885.
Schmelz- und Siedepunkte von PF_3 und PF_5. Moinau, C. r. 138, 789—792, 1904.

Oxyde des Phosphors.

Suboxyd: Michaelis u. Pitsch; Michaelis u. v. Arend, Lieb. Ann. 310, 45 bis 79, 1900; 314, 259—275, 1901; Ber. 32, 338, 1899; Leverrier, C. r. 8, 243, 1839; Schrötter, Ber. 16, 2487, 1883; Chapman u. Lidbury, Journ. Chem. Soc. 75, 973, 1899; Schenck, Ber. 36, 979, 1903; Z. f. Elektrochem. 11, 117, 1905; Buck, Inauguraldissertation, Marburg 1904; Besson, Bull. Soc. Chim. [3] 23, 582.
Trioxyd: Thorpe u. Tutton, Journ. of the Chem. Soc. 57, 545—573, 1890; 59, 1019, 1891; Krafft u. Neumann, Ber. 34, 566, 1901; Nacquet, Grundzüge 1868, 218; Schenck, Banthien und Mihr, Ber. 39, 1506, 1906.
Tetroxyd: Thorpe u. Tutton, Journ. of the Chem. Soc. 49, 833, 1886.
Pentoxyd: v. Grabowski, Lieb. Ann. 136, 119, 1865; Hautefeuille u. Perrey, C. r. 99, 33, 1884; Tilden u. Barnett, Journ. of the Chem. Soc. 69, 154, 1896; Ebert u. Hofmann, Z. f. phys. Chem. 34, 80—86, 1900; R. Weber, Ber. 20, 86, 1887.

Säuren des Phosphors.

Konstitution: Michaelis u. Becker, Ber. 30, 1003—1009, 1897; Lieb. Ann. 181, 312, 1876.
Gegenseitige Beziehungen: Werner, Ztschr. f. anorg. Chemie 8, 193—195, 1895; Werner u. Miolati, Ztschr. f. phys. Chem. 12, 35, 1893.

Unterphosphorige Säure.
Darstellung: Marie, C. r. 138, 1216, 1904; Thomsen, Ber. 7, 994, 1874.
Kalorimetrische Werte: Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 2, 212.
Leitfähigkeit: Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. 4, 100—113, 1889; Kohlrausch u. Holborn, Leitfähigkeit der Elektrolyte. S. 167.
Reduktionspotential: B. Neumann, Z. f. phys. Chem. 14, 228, 1894.
Umsetzungen: Geuther, J. f. prakt. Chem. [2] 8, 359, 1873.
Isomere Salze: Schich, Diss. Würzburg 1903; Gorke, Leipzig, Diss. 1905.

Phosphorige Säure.
Darstellung: Thomsen, Ber. 7, 996, 1874; Hurtzig u. Geuther, Lieb. Ann. 111, 159, 1859.
Komplexe Salze: Vanino, Pharm. Central-Halle 40, 637.
Alkylderivate: Thorpe u. North, J. of the Chem. Soc. 57, 634, 545, 1890; Zimmermann, Lieb. Ann. 175, 1, 1875; Michaelis u. Becker, Ber. 30, 1003, 1897; Lieb. Ann. 181, 312, 1876.
Phosphenylsäure: Michaelis, Ber. 21, 1497, 1888.

Pyrophosphorige Säure.
Darstellung: Auger, C. r. 136, 814, 1903.
Salze: Amat, C. r. 106, 1400, 1888; 108, 1056, 1889; Rammelsberg, Pogg. Ann. 131, 263, 359, 1867; 132, 481, 1867; Lendle, Z. f. Elektroch. 8, 484, 1902; Gorke, Diss., Leipzig 1905.

Metaphosphorige Säure.
van de Stadt, Z. f. phys. Chem. 12, 322, 1893.

Unterphosphorsäure.
Darstellung und Bildungsweisen: Salzer, Lieb. Ann. 194, 28, 1878; 211, 1, 1882; Bansa, Z. f. anorg. Chem. 6, 130, 1894; Drawe, Ber. 21, 3401, 1888; Joly, C. r. 101, 1058, 1885; 102, 110, 760, 1886; Corne, Journ. Pharm. Chim. [5] 6, 123; J. Philipp, Ber. 16, 749, 1883; Sänger, Lieb. Ann. 231, 1, 1885; Rosenheim, Stadler und Jacobsohn, Ber. 39, 2837, 1906.
Konstitution: Volhard, Lieb. Ann. 194, 28, 1878; 211, 1, 1882; Rosenheim, Stadler und Jacobsohn, l. c.
Salze: Rammelsberg, J. f. prakt. Chem. [2] 45, 153—160, 1892; Bansa u. Drawe, vergl. oben.
Ester: Sänger, vergl. oben.

Orthophosphorsäure.

Phosphatproduktion: Wichelhaus, Wirtschaftliche Bedeutung der chem. Industrie. 2. Aufl., S. 50.
Hydrat: Joly, C. r. **100**, 72, 1885.
Spez. Gewicht der Lösungen: Schiff, Lieb. Ann. **113**, 192, 1860; Gerlach, Z. f. analyt. Chem. **8**, 192, 1869; Hager, Kommentar zur Deutschen Pharmakopöe.
Brechungsindex: Gladstone, Roy. Soc. [2] **8**, 101 u. 147.
Leitfähigkeit: Kohlrausch u. Holborn, **167**, 160, 157.
Temperaturkoeffizient derselben: Arrhenius, Ztschr. f. phys. Chem. **4**, 114, 1889.
Neutralisationswärme: Thomsen, Pogg. Ann. **140**, 530, 1870.
Bildungswärme usw.: Thomsen, Thermochem. Untersuchungen **1**, 225; Giran, C. r. **136**, 550—552, 1903.
Wasserabspaltung: Graham, Pogg. Ann. **140**, 530, 1870.
Ester: Cavalier, C. r. **126**, 1214—1215; 142—144, 1898; Belugon, C. r. **126**, 1151 1898.

Pyrophosphorsäure.

Péligot, Ann. chim. **73**, 286, 1840; Giran, C. r. **135**, 961—963, 1902; **136**, 550 1903; Berthelot, C. r. **123**, 776—787, 1896.

Metaphosphorsäuren.

Graham, Pogg. Ann. **32**, 33, 1834.
Entwässerung der Phosphorsäure: Berthelot, C. r. **123**, 776—787, 1896.
Bildungsweise: Gustavson,
Übergang in Orthosäure: Sabatier, Ann. de chim. et de phys. [6] **18**, 409, 1889; Giran, C. r. **135**, 1333—1335, 1903; Tanatar, J. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft **30**, 99—103,
Dampfdichte: Tilden u. Barnett, J. of the Chem. Soc. **69**, 154, 1896.

Metaphosphate.

Graham, Pogg. Ann. **32**, 33, 1834; Gregory, Lieb. Ann. **54**, 94, 1844; Maddrell, Lieb. Ann. **61**, 53, 1847; Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 233, 338, 1849; Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 304, 1848; H. Rose, Pogg. Ann. **76**, 1, 1849; Emerson, Proc. of the Amer. Acad. of Arts and Sciences **2**, 476, 1866; G. Rose, Ber. Berl. Akad. **1867**, 129, 450; Sorby, Chem. News **20**, 18, 1869; Wunder, Journ. f. prakt. Chem. [2] **1**, 452, 1870; Lindboom, Ber. **8**, 122, 1875; Glatzel, Inauguraldissertation, Würzburg 1880; Jamieson, Ann. Pharm. **59**, 350; Tammann, Z. f. phys. Chem. **6**, 122, 1890; J. f. prakt. Chem. [2] **45**, 417, 1892; Tanatar, J. d. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 99—103; Lüdert, Z. f. anorg. Chem. **5**, 15, 1894; v. Knorre, Z. f. anorg. Chem. **24**, 369, 1900; Wiesler, Z. f. anorg. Chem. **28**, 177, 1901; Warschauer, Z. f. anorg. Chem. **36**, 137, 1903.
Ester: Jawein u. Thillot, Ber. **22**, 654, 1889; Tanatar, J. d. russ. phys.-chem. Ges., l. c.

Polyphosphorsäuren.

Fleitmann u. Henneberg, Lieb. Ann. **65**, 304, 1848; Schwarz, Z. f. anorg. Chem. **9**, 249—266, 1895; Stange, Z. f. anorg. Chem. **12**, 444, 1896.

Derivate der Phosphorsäuren.

Halogenderivate.

Phosphoroxychlorid.

Bildungsweisen: Wurtz, Ann. chim. [3] **20**, 472, 1847, Kolbe u. Lautemann, Lieb. Ann. **113**, 240, 1860; Riban, C. r. **95**, 1161, 1882.
Dichte usw.: Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, 3. Aufl. 1905, S. 243.
Oberflächenenergie: Ramsay u. Shields, Z. f. phys. Chem. **12**, 464, 1893.
Dielektrizitätskonst. Ionisierungsvermögen: Walden, Z. f. anorg. Chem. **25**, 209 (1900); Schundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 157, 503 (1901).
Thermochem. Daten: Berthelot u. Longinine, Ann. de chim. [5] **6**, 310, 1875.
Umsetzungsgeschwindigkeit: Carrara u. Zopellari, Gazz. chim. ital. **20** I, 483—493.
Umsetzung mit Wasser: Besson, C. r. **124**, 1099—1102, 1897.
Umsetzung mit Metallen: Besson, Ber. **13**, 845, 1880.
Additionsprodukte: Casselmann, Lieb. Ann. **83**, 247, 1852; Gustavson, Z. [2] **7**, 417.

Pyrophosphorylchlorid.
Entstehung: Geuther u. Michaelis, Ber. **4**, 766, 1871; Besson, C. r. **124**, 1099 bis 1102, 1897; Gustavson, Ber. **4**, 853, 1871.
Metaphosphorylchlorid.
Besson, Gustavson vgl. oben.
Phosphorigsäurechlorid.
Besson, C. r. **125**, 771, 1897.
Phosphoroxybromid.
Baudrimont, Ann. de chim. [4] **2**, 58, 1864.
Phosphoroxychlorbromide.
Menschutkin, Lieb. Ann. **139**, 343, 1866; Geuther u. Michaelis, Ber. **4**, 769, 1871; Geuther, Jen. Ztschr. **10**, 130.
Phosphoroxyfluorid.
Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen. S. 183; C. r. **138**, 789—792, 1904; Thorpe u. Humbly, J. of the Chem. Soc. **55**, 759, 1889.

Amide der Phosphorsäure und Phosphorstickstoffverbindungen.

Geschichtliches: Schiff, Lieb. Ann. **101**, 300, 1857; Gladstone, Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 225; **4**, 1, 290; **6**, 64, 261; **7**, 15; Mente, Lieb. Ann. **248**, 245, 1888; Gerhardt, Ann. de chim. et de phys. [3] **18**, 188, 1846.
Amidophosphorsäure.
Stokes, Amer. Chem. Journ. **15**, 198; Ber. **27**, 565, 1894.
Phosphaminsäure.
Schiff, Lieb. Ann. **248**, 237, 1888.
Diamidophosphorsäure.
Stokes, l. c.
Phosphorstickstoff.
Davy, Gilberts Ann. **39**, 6, 1811; Rose, Pogg. Ann. **24**, 308, 1832; **28**, 529, 1833; Liebig u. Wöhler, Lieb. Ann. d. Chem. **11**, 139, 1834; Gerhardt, Ann. chim. phys. [3] **18**, 188, 1846; **20**, 255, 1847; Bineau, Ann. chim. phys. [2] **67**, 129, 1838; **70**, 265, 1839; Pauli, Ann. d. Chem. **101**, 41, 1857; Schiff, Ann. d. Chem. **101**, 303, 1857; Chevrier, C. r. **66**, 748, 1868; Salzmann, Ber. **7**, 494, 1874; Besson, C. r. **114**, 1266, 1892; Stock u. Hofmann, Ber. **36**, 317, 1903; Briegleb u. Geuther, Lieb. Ann. **123**, 235, 1862.
Chlorphosphorstickstoffe.
Liebig u. Wöhler, Lieb. Ann. **11**, 139, 1834; Wichelhaus, Ber. **3**, 163, 1870; Besson, C. r. **114**, 1264, 1892; Gladstone u. Holmes, Journ. Chem. Soc. [2] **2**, 225, 1864; Laurent, C. r. **31**, 356, 1850; Stokes, Amer. Chem. Journ. **18**, 629—663.
Darstellung: Stokes, Am. Chem. Journ. **19**, 782—796.
Bromphosphorstickstoff.
Besson, C. r. **114**, 1479—1481, 1892.
Metaphosphimsäuren.
Trimetaphosphimsäure: Stokes, Amer. Chem. Journ. **18**, 629—663.
Tetrametaphosphimsäure: Stokes, Amer. Chem. Journ. **18**, 629—663.
Pentametaphosphimsäure: Stokes, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 44, 1899.
Hexametaphosphimsäure: Stokes, Ztschr. f. anorg. Chemie **19**, 44, 1899.
Amidoheximidoheptaphosphorsäure: Stokes, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 44, 1899.
Imidophosphorsäuren: Stokes, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 44, 1899.
Imidodiphosphorsäure: Stokes, Am. Chem. Journ. **18**, 629—663.
Schiffs Phosphaminsäure: Schiff, Lieb. Ann. **101**, 299, 1857; **103**, 168, 1857; Stokes, Amer. Chem. Journ. **15**, 198; Ber. **27**, 565, 1894.

Ammoniakderivate der Phosphorsäure von unbekannter Konstitution.

Phospham.
Gerhardt, Ann. de chim. [3] **18**, 188, 1846; **20**, 255, 1847; Rose, Pogg. Ann. **24**, 308, 1832; **28**, 529, 1833.
Phosphamid, vergl. Phospham.
Gladstone, Journ. Chem. Soc. [2] **7**, 15, 1869.
Phosphorsäuretriamid.
Schiff, Lieb. Ann. **101**, 300, 1857.

Fluorphosphamid.
Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen. S. 168.

Schwefelverbindungen des Phosphors.

Allgemeines: A. Helff, Z. f. phys. Chem. **12**, 196, 1893.

Phosphorsesquisulfid.
Mai u. Schaffer, Ber. **36**, 870, 1903; Schenck und Scharff, Ber. **39**, 1522, 1906.

Phosphorpentasulfid, Umsetzungen.
Stock u. Hofmann, Ber. **36**, 315, 1903; Boulouch, C. r. **138**, 363, 1904; Stock u. Thiel, Ber. **38**, 2719, 1905.

Phosphoroxysulfid, $P_4O_6S_4$.
Thorpe u. Tutton, J. of the Chem. Soc. **59**, 1019, 1891; Chem. News **64**, 304, 1891.

Phosphoroxysulfid, $P_2O_2S_3$.
Besson, C. r. **124**, 151—153, 1897.

Thiophosphorsäuren.
Kubierschky, J. f. prakt. Chem. [2] **31**, 93, 1844; Wurtz, Ann. de chim. [3] **20**, 472, 1847; Glatzel, Z. f. anorg. Chem. **4**, 186—226, 1893.

Thiohypophosphate.
Friedel, C. r. **119**, 260, 1894; Bull. soc. chim. [3] **11**, 115, 1894; Ferrand, Ann. de chim. [7] **14**, 388—432, 1898; Bull. soc. chim. [3] **13**, 115, 1895.

Tetrathiophosphate.
Carius, Lieb. Ann. **112**, 190, 1859.

Derivate der Thiophosphorsäuren.

Phosphorsulfochlorid.
Wöhler u. Hiller, Lieb. Ann. **93**, 274, 1855; Chevrier, C. r. **63**, 1003, 1866; Carrara u. Zopellari, Gazz. chim. Ital. **26** I, 483—493, 1896.

Phosphorsulfobromid.
Baudrimont, C. r. **53**, 517, 1861; Gladstone, Phil. Mag. **35**, 345.
Michaelis, Lieb. Ann. **164**, 36, 1872.

Phosphorsulfobromchlorid.
Michaelis, Ber. **5**, 6, 1872.

Phosphorsulfojodide.
Ouvrard, Ann. chim. phys. [7] **2**, 212, 1894.

Phosphorsulfofluorid.
Thorpe u. Rodger, J. of the Chem. Soc. **53**, 766, 1888; **55**, 306, 1889; Poulenc, C. r. **123**, 75, 1896.

Phosphoroxychlorsulfid.
Besson, C. r. **124**, 151—153, 1897.

Amide der Thiophosphorsäuren.
Gladstone u. Holmes, Journ. Chem. Soc. [2] **3**, 1, 1865; Stock u. Hofmann, Ber. **36**, 315, 1903; Thorpe u. Rodger, Chem. News **59**, 236, 1891.

Phosphorselenide.
Hahn, Journ. f. prakt. Chem. **93**, 430, 1864; Bogen, Lieb. Ann. **124**, 57, 1862; Rathke, Lieb. Ann. **152**, 210, 1869; Muthmann u. Clever, Z. f. anorg. Chem. **13**, 191, 1897.

Arsen. As.

Atomgewicht des Arsens, As = 75,00.

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius nahm, bis zum Jahre 1826, in welchem er, wie schon in diesem Handbuch wiederholt hervorgehoben wurde, auf Grund der Arbeiten von Mitscherlich über den Isomorphismus und von Dulong und Petit, sich gezwungen sah, die Existenz der Sesquioxyde und demnach auch der Monoxyde, wie z. B. Fe_2O_3 und FeO zuzugeben, für das Atomgewicht des Arsens eine Zahl an, welche dem Doppelten einer Zahl von der Größenordnung gleich ist, die unser heutiges Atomgewicht des Arsens ausdrückt. In seiner Tabelle von 1814 findet sich As = 839,9 (O = 100), gleich As = 134,4 auf O = 16 umgerechnet. In seiner Atomgewichtstabelle von 1818 findet sich schon die richtigere Zahl As = 940,77 entsprechend, bei O = 16, As = 150,52 oder 2 × 75,26. Seine ursprünglichen Formeln der (wasserfreien) arsenigen Säure und der Arsensäure waren AsO_3 und AsO_5, welche er im Jahre 1826 in As_2O_3 und As_2O_5 umwandelte, aber meistens mit einem horizontal durchgestrichenen As, welches zwei Atome Arsen bedeutete, AsO_3 und AsO_5 schrieb. Die Äquivalentformeln (im Gmelinschen Sinne) waren AsO_3 und AsO_5 und das Äquivalent des Arsens ebenfalls As = 75. Nur einige Chemiker, wie Meißner (1834) und Kühn (1837), nahmen für das Äquivalent des Arsens den halben Wert des Atomgewichts an.

Die zwei den Hauptverbindungsformen des Arsens AsX_3 und AsX_5 entsprechenden H-Äquivalente verhalten sich zueinander wie 5 : 3. Es scheint noch die Verbindungsform AsX_4, möglicherweise neben anderen, weniger deutlich ausgesprochenen Formen zu existieren.

Wir nehmen die Zahl As = 75 als das Atomgewicht des Arsens an, denn diese Zahl befindet sich im Einklange.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl As = 75 stellt die kleinste Menge Arsen vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen anorganischen und organischen Verbindungen befindet, wenn auch das elementare Arsen und das Arsentrioxyd abnormale Dampfdichten zeigen.

Auch das physikalisch-chemische Studium des Arsens bestätigt unser Atomgewicht, doch zeigt das Arsen eine viel größere Neigung zur Bildung von zusammengesetzten Anionen als zur Bildung einfacher Anionen oder Kationen.

2. Mit der Regel von Dulong-Petit, denn dem elementaren Arsen,

je nachdem ob es amorph oder kristallisiert ist, kommt die normale oder nahezu normale Atomwärme 5,69—5,90—6,22 zu.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus, denn die Salze der Arsensäure sind isomorph mit denen der Phosphorsäure und der Vanadinsäure und es scheinen auch die Elemente N, P, As in ihren organischen Verbindungen isomorph zu sein. Alle genannten Elemente gehören derselben fünften natürlichen Gruppe an.

4. Mit dem periodischen Gesetz, denn die Eigenschaften des Arsens und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 75 eines in der V. Gruppe, 5. Reihe (V—5) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[1]), 1811—1818. Berzelius versuchte aus elementarem Arsen durch Oxydation zu Arsensäure und Eindampfen mit überschüssigem Bleioxyd das Verhältnis 2As:5O zu bestimmen und fand As = 80,2. Aus der Synthese des Bleiarsenits erhielt er As = 69,7—70,1 und die letztere Zahl erhielt er auch aus der Analyse desselben Salzes. In seiner Tabelle von 1814 nimmt er als Atomgewicht eine As = 67,2 entsprechende Zahl an. Zur definitiven Bestimmung des Atomgewichts bediente er sich einer sinnreichen Methode, welche darin bestand, daß „arsenige Säure in einem Destillationsapparate durch Schwefel zersetzt und das weggehende schwefligsaure Gas dem Gewichte nach bestimmt wurde"[2]) nach der Gleichung $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$. Es wurde 2,203 g As_2O_3 verwendet und der Verlust betrug 1,069 g. Mit S = 32,06 berechnet sich daraus das Atomgewicht As = 75,01.

2. Thomson[3]), 1816, erhielt aus 100 Gran As 152,4 Gran As_2O_5, woraus die ziemlich richtige Zahl As = 76,35 folgt.

3. Pelouze[4]), 1845, bediente sich seiner, in diesem Handbuch bereits öfters erwähnten Methode zur Bestimmung des Atomgewichts des Arsens. Arsentrichlorid wurde durch Wasser zersetzt und die Chlorionen mit einer Silbernitratlösung, welche eine genau bestimmte Menge Silber enthielt, titriert. In drei Versuchen wurden 100 Teile Silber auf 56,009—56,029, im Mittel 56,018 Teile $AsCl_3$ verwendet. Mit Ag = 107,92 berechnet sich das Atomgewicht zu As = 74,95. Da zum Erreichen des „Silberendes" stets mehr Silber verbraucht wird, als der genauen Reaktion entspricht, so stellt diese Zahl ein Minimum vor.

4. Dumas[5]), 1859, führte nach derselben Methode, wie Pelouze, vier Versuche aus, wobei 4,298—7,660 g $AsCl_3$ verwendet und 7,673—13,686 g Ag verbraucht wurde. Das Verhältnis ist 100 Teile Ag auf 55,970—56,022, im Mittel 56,000 Teile $AsCl_3$.

Daraus ergibt sich (mit Ag = 107,92) das Atomgewicht As = 74,90, welches aus dem gleichen Grunde, wie bei Pelouze, als ein Minimum zu betrachten ist.

5. Wallace[6]), 1859. Der Zweck dieser Arbeit war eigentlich eine Neubestimmung des Atomgewichts des Broms. Balard fand dafür 74,61—75,43, Liebig 75,29, Löwig 75,76 und Berzelius 78,4. Marignac fand dagegen Br = 79,94—79,99. Der Verfasser kristallisierte als rein gekauftes Kaliumbromid viermal um und erhielt (die Methode wird nicht angegeben) Br = 78,4, wie Berzelius.

Wallace schreibt die niedrigen, von den vier zuerst angeführten Chemikern erhaltenen Resultate der großen Schwierigkeit zu, aus den Brompräparaten die letzten Spuren von Chlor zu entfernen.

Die Arbeit von Wallace wird allgemein auch als eine Atomgewichtsbestimmung des Arsens betrachtet und auch wir wollen sie von diesem Gesichtspunkte in Erwägung ziehen.

Wallace stellte das Arsenbromid ganz offenbar nicht aus reinem Brom dar, schon aus dem Grunde nicht, weil vor Stas (1860—65) keine Methode bekannt war, reines, ganz chlorfreies Brom darzustellen. Aus seiner kurzen, etwas mehr als eine Seite betragenden Abhandlung muß man schließen, daß er dachte, es würde ihm gelingen, die kleinen Mengen Arsentrichlorid aus dem Bromid zu entfernen, auf Grund der Tatsache, daß das Arsentrichlorid einen viel tiefer liegenden Siedepunkt (130°) besitzt, als das Arsentribromid (220°). Dazu bediente er sich der fraktionierten Destillation. Zwischen den einzelnen Destillationen wurde das Bromid langsam abgekühlt, bis ein Teil auskristallisierte und der Prozeß der fraktionierten Destillation und Kristallisation wurde einigemal wiederholt. Dem Verfasser war es vor allem unbekannt, daß der Schmelzpunkt des Arsentribromids (20°) von dem des Arsentrichlorids (— 18°) nicht weit entfernt ist, ferner war ihm unbekannt, daß das Arsenchlorobromid, welches sich hier offenbar bilden muß, einen vom Bromid noch weniger abweichenden Schmelzpunkt besitzen muß, als das Chlorid und daß es als „feste Lösung" im Bromid aus demselben kaum zu entfernen ist. Zu jedem der drei Versuche wurde ein Präparat benutzt, welches eine mit der Versuchsreihe wachsende Anzahl von Destillationen und Kristallisationen (3 + 3, 3 + 4, 4 + 5) durchgemacht hatte. Es wurde 8,3246, 4,6368 und 5,098 g $AsBr_3$ verwendet und 8,58, 4,573 und 5,257 g Ag verbraucht. Mit Ag = 107,97 und dem, wie wir jetzt wissen, richtigen Atomgewicht des Arsens, berechnet Wallace das Atomgewicht des Broms zu 79,756, 79,754 und 79,705 im Mittel zu Br = 79,74 und glaubt, einigermaßen das Atomgewicht von Marignac bestätigt zu haben.

Das Verhältnis $3Ag : AsBr_3$ ist 100 : 96,970—97,023, im Mittel 97,005. Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht As = 74,22, mit Ag = 107,90 As = 74,31. Diese Zahlen sind offenbar zu niedrig, doch konnte weder Clarke, noch Ostwald den Grund davon erkären. Ich halte es für bewiesen, daß das Arsentribromid von Wallace mit etwas Arsenchlorobromid verunreinigt war, denn erstens hätte er mit reinem Bromid das Verhältnis $3Ag : AsBr_3$ = 100 : 97,25 statt 97,00 finden müssen, zweitens beweist die Tatsache, daß Wallace, ausgehend vom richtigen Atomgewicht des Arsens, das Atomgewicht des Br = 79,74 statt 79,95 fand, daß das von ihm angewandte Brom nicht chlorfrei war und durch die obigen Prozesse das Chlor aus dem Bromid nicht weggeschafft werden konnte.

Wir haben hier die Arbeit von Wallace einer eingehenden Kritik unterworfen, um zu beweisen, daß sie nicht eine so hohe Genauigkeit besitzt, wie gewöhnlich angenommen wird.

6. Keßler[7]), 1855—1861. Die von ihm angewandte volumetrische Methode wurde zur Bestimmung der Atomgewichte des Arsens, des Antimons und auch des Chroms benutzt und besteht im Prinzip darin, daß man eine Lösung von Arsentrioxyd mit einer Lösung von Kaliumdichromat zu Arsensäure oxydiert. Um aber die Wirksamkeit der Kaliumdichromatlösung zu ermitteln, wird dieselbe mit der oxydierenden Wirksamkeit einer Kaliumchlorat-

lösung verglichen. Keßler erhielt auf diese Weise zuerst aus dem als bekannt vorausgesetzten Molekulargewicht des Kaliumchlorats das Molekulargewicht des Kaliumdichromats und durch Vergleich mit diesen beiden konnte auch das Molekulargewicht der arsenigen Säure berechnet werden. Das Ende der Reaktion wird dadurch erkannt, daß der Überschuß des Dichromats mit einer Ferrolösung weggenommen wird und dann wird wieder letztere mit Kaliumdichromat zerstört, bis ein Tropfen der Lösung mit Ferricyankalium nicht mehr reagiert.

a) Ermittlung des Verhältnisses $3As_2O_3 : 2K_2Cr_2O_7$. In zwei Reihen von zusammen 11 Versuchen wurde dieses Verhältnis im Mittel gleich 100 : 99,04 gefunden (Minimum = 98,94, Maximum 99,17). Ist das Molekulargewicht des $K_2Cr_2O_7$ = 294,538, so wird das Atomgewicht des Arsens As = 75,13.

b) Ermittlung des Verhältnisses $3As_2O_3 : 2KClO_3$. In zwölf Versuchen wurde dasselbe im Mittel gleich 100 : 41,172 gefunden (Minimum = 41,086, Maximum = 41,255). Ist das Molekulargewicht des $KClO_3$ = 122,599, so wird das Atomgewicht des Arsens As = 75,26.

Die Keßlersche Methode leidet daran, daß neben der Hauptreaktion noch Nebenreaktionen verlaufen, wie dies von Brauner[8]) bei der Anwendung der Keßlerschen Methode in seinen maßanalytischen Studien über das Tellur nachgewiesen wurde.

7. Hibbs[9]), 1896. Die originelle Methode des Verfassers bestand darin, daß gewogene Mengen von Natriumpyroarsenat im Chlorwasserstoffstrome erhitzt und in Chlornatrium übergeführt wurden. Letzteres war rein und besonders frei von Arsen. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert. Es wurden 10 Versuche ausgeführt, wobei 0,02177—3,22637 g $Na_4As_2O_7$ verwendet und 0,01439—2,13267 g NaCl erhalten wurde, oder 66,098 Prozent NaCl (Minimum = 66,091, Maximum = 66,128). Aus dem Verhältnis $Na_4As_2O_7 : 4NaCl$, wobei NaCl = 58,476 (Ag = 107,92, Na = 23,006, Cl = 35,47) gesetzt wird, folgt das Atomgewicht As = 74,98. Mit Ag = 107,90, Na = 23,002 und dem neuesten Atomgewicht des Chlors Cl = 35,463 berechnet sich die viel kleinere Zahl As = 74,90.

8. Ebaugh[10]), 1901. In dieser, im Laboratorium von Edgar Smith ausgeführten eingehenden Untersuchung bediente sich Ebaugh vier verschiedener Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Arsens.

a) Silberarsenat wurde durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome in Silberchlorid umgewandelt. In acht Versuchen wurde 0,23182—1,05462 g Ag_3AsO_4 verwendet und 0,21547—0,98014 g AgCl erhalten. Mit Ag = 107,92 und Cl = 35,47 berechnet sich aus dem Verhältnis $Ag_3AsO_4 : 3AgCl$ als Mittelwert das Atomgewicht As = 75,07 (Minimum = 75,03, Maximum = 75,15), mit Ag = 107,90 und Cl = 35,463 erhält man As = 75,04.

b) In sieben der vorigen Versuche wurde das Chlorsilber in Wasserstoff reduziert und auf diese Weise das Verhältnis $Ag_3AsO_4 : 3Ag$ bestimmt. Als Mittel aller Versuche berechnet man mit Ag = 107,92 das Atomgewicht zu As = 74,974 (Minimum = 74,935, Maximum = 75,081) mit Ag = 107,90 zu As = 74,95.

Verfasser versuchte das Silberarsenat in Bromsilber zu verwandeln, jedoch ohne ein günstiges Resultat zu erhalten.

c) Bleiarsenat wurde in Bleichlorid übergeführt. In acht Versuchen wurde 0,38152—0,97779 g $Pb_3As_2O_8$ angewandt und 0,35381—0,90674 g $PbCl_2$ erhalten. Mit Pb = 206,92 und Cl = 35,47 berechnet sich aus dem

Verhältnis $Pb_3As_2O_8 : 3PbCl_2$ das Atomgewicht im Mittel zu As = 75,087 (Minimum = 75,053, Maximum = 75,119).

d) Endlich wurde Bleiarsenat in Bleibromid übergeführt. In drei Versuchen wurde 0,59704—0,65799 g $Pb_3As_2O_8$ verwendet und 0,73092—0,80569 g $PbBr_2$ erhalten. Das Mittel der nicht besonders gut übereinstimmenden Versuche ist As = 75,004 (Minimum = 74,967, Maximum = 75,066).

Übersicht:

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgewicht As =
Berzelius	1811	2As : 5O		80,2
		Analyse und Synthese des $Pb_3As_2O_8$		69,7—70,1
	1814	Atomgewichtstabelle		67,2
	1818	$2As_2O_3 (+ 9S) : 3SO_2$		75,01*
Thomson	1816	$2As : As_2O_5$		76,35
Pelouze	1845	$AsCl_3 : 3Ag$	(Ag = 107,92)	74,95
Dumas	1859	$AsCl_3 : 3Ag$		74,90
Wallace	1859	$AsBr_3 : 3Ag$	(Ag = 107,92)	74,22
			(Ag = 107,90)	74,31
Keßler	1855—61	$3As_2O_3 : 2K_2Cr_2O_7$		75,13
		$3As_2O_3 : 2KClO_3$		75,26
Hibbs	1896	$Na_4As_2O_7 : 4NaCl$	(Ag = 107,92)	74,98*
			(Ag = 107,90)	74,90*
Ebaugh	1901	$Ag_3AsO_4 : 3AgCl$	(Ag = 107,92)	75,07*
			(Ag = 107,90)	75,04*
		$Ag_3AsO_4 : 3Ag$	(Ag = 107,92)	74,97*
			(Ag = 107,90)	74,95*
		$Pb_3As_2O_8 : 3PbCl_2$	(Cl = 35,47)	75,09*
		$Pb_3As_2O_8 : 3PbBr_2$		75,00*

Schlußfolgerung. Von den oben angeführten für das Atomgewicht des Arsens erhaltenen Zahlen kommen bei der endgültigen Erwägung über das wahrscheinlichst richtige Atomgewicht nur die mit einem Sternchen bezeichneten in Betracht. Ein kritisches Studium der angewandten Bestimmungsmethoden führt zum Ausschlusse der übrigen Zahlen und es führt ferner zu dem Schlusse, daß die Zahlen von Pelouze und Dumas ein Minimum vorstellen. Alle verläßlichen Zahlen liegen der runden Zahl 75,00 so nahe, d. h. sie differieren von derselben nur in der zweiten Dezimalstelle, so daß dieselbe als das Atomgewicht des Arsens angenommen werden kann.

Als Atomgewicht des Arsens nehme ich die Zahl

As = 75,00 (II)

an, mit einer Unsicherheit von einigen Einheiten der zweiten Dezimalstelle.

Die internationale Atomgewichtskommission (1906) empfiehlt die Zahl As = 75,0 d. i. sie nimmt eine zehnmal größere Unsicherheit dieser Zahl an.

---

1) Berzelius, Gilb. Ann. **38**, 204, 1811; Schweigger **21**, 328, 1817; **23**, 173, 1818; Pogg. Ann. **8**, 1, 1826; ferner Afhandlingar i Fysik, Kemi och Mineralogi V, 459, 464

2) Berzelius, Lehrbuch der Chemie. 5. Aufl. (1845). 3. Band. 1205.

3) Th. Thomson, Schweigger **17**, 421, 1816.

4) Pelouze, Compt. rend. **20**, 1047, 1845.

5) Dumas, Ann. chim. phys. [3] 55, 174, 1859.
6) Wallace, Phil. Mag. [4] 18, 279—281, 1859.
7) Keßler, Pogg. Ann. 95, 204, 1855 und 113, 134, 1861.
8) Brauner, Monatshefte f. Chemie 11, 549.
9) Hibbs, Dissertation, University of Pennsylvania 1896.
10) Ebaugh, Dissertation, University of Pennsylvania 1901.

Brauner.

Arsen.

Vorkommen.[1]) Das Arsen gehört zu den Stoffen, welche sich fast überall auf der Erde vorfinden, seine Verbreitung ist eine sehr große. Es findet sich als Element, wenn auch in geringerem Umfange; das Mineral Scherbencobalt oder Fliegenstein ist gediegenes Arsen. Häufiger sind Verbindungen mit Metallen, mit Schwefel oder mit beiden zusammen, seltener kommen Oxyde und andere sauerstoffhaltige Arsenverbindungen vor. In der folgenden Tabelle sind die hauptsächlichsten der natürlich vorkommenden Arsenmineralien zusammengestellt.

Arsenmineralien.

Name	Zusammensetzung
Scherbencobalt, Näpfchencobalt, Fliegenstein, Cobaltum	gediegenen Arsen
Arsenikblüte und Claudetit	As_4O_6
Realgar	As_2S_2
Auripigment	As_2S_3
Arsenikeisen	$FeAs_2$ und Fe_2As_3
Kupfernickel	Ni_2As_2
Speiscobalt	$CoAs_2$
Arsenkies	FeSAs
Glanzcobalt	CoSAs
Proustit, helles Rotgüldigerz	Ag_3AsS_3
Pharmakolith	$HCdAsO_4 \cdot 2{,}5\,H_2O$
Pharmakosiderit	$4Fe_2O_3 \cdot 3As_2O_5 \cdot 15H_2O$
Shorodit	$Fe_2As_2O_8 \cdot 4H_2O$
Cobaltblüte	$Co_3As_2O_8 \cdot 8H_2O$
Klinoklas	$Cu_3As_2O_8 \cdot 3Cu(HO)_2$
Fahlerze	Gemische von Sulfarseniden und Sulfantimoniten verschiedener Metalle.
Mimetesit	$3Pb(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$

Kleine Spuren von Arsen finden sich in vielen Erzen; einige Mineralwässer, z. B. die von Levico und Roncegno, verdanken ihre eigentümlichen Wirkungen einem Gehalt an Arsen. Daß es auch im Meereswasser nachzuweisen ist und in fossilen Ablagerungen, z. B. in den Steinkohlen, kann bei einem so verbreiteten Stoffe nicht wundernehmen.

Vollständig arsenfreie Metalle zu erhalten, ist äußerst schwer, und ebenso schwierig ist es häufig, einen Übergang des Arsens in andere technische Produkte zu vermeiden. So ist die technische Schwefelsäure, welche der

größten Menge nach aus den Röstgasen von Kiesen dargestellt wird, nicht unbeträchtlich mit Arsenverbindungen verunreinigt und diese Verunreinigung schleppt sich in die Präparate hinein, welche mit Hilfe der Schwefelsäure gewonnen werden, so enthält z. B. der Phosphor fast stets nicht unbeträchtliche Mengen von Arsen.

Schon früh sind die Bergleute mit Arsenmineralien in Berührung gekommen, wie aus den Mitteilungen griechischer Schriftsteller hervorgeht; Aristoteles erwähnt die „σανδαράχη", sein Freund und Schüler Theophrast das „ἀρσενικόν". Es handelt sich bei diesen Substanzen allem Anschein nach um Schwefelarsen, Auripigment und Realgar, deren Unterschied den Alten aber nicht bekannt war.

Das elementare Arsen.

Darstellung. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des elementaren Arsens dient das natürliche gediegene Arsen, welches durch Sublimation von Gangart und anderen nichtflüchtigen Begleitsubstanzen gereinigt wird, zweitens der Arsenkies, welcher beim Erhitzen in Arsen und Eisensulfür zerfällt. Dieser Prozeß wird in Tonröhren ausgeführt, welche in Galeerenöfen auf Rotglut erhitzt werden, die Kondensation der Dämpfe erfolgt in tönernen Vorlagen.

Das so erhaltene technische Arsen ist jedoch nicht rein, eine teilweise Oxydation der Arsendämpfe bei der Sublimation läßt sich nicht vermeiden, fast stets enthält das käufliche Präparat Arsentrioxyd. Durch Wiederholung der Sublimation unter Zusatz von Kohlepulver kann man es raffinieren, da das Element schwerer flüchtig ist als das Oxyd. Reinere Produkte liefert die Sublimation im Wasserstoffstrom, sie ist aber in größerem Maßstabe kaum durchführbar. Eine Reinigung der Oberfläche erzielt man auch durch Erwärmen der Arsenstücke mit etwas Jod.

Modifikationen. Wie beim Phosphor begegnet man auch beim Arsen mehreren allotropen Modifikationen, welche in ihrem Verhalten nicht weniger stark voneinander abweichen als die beiden Formen jenes Elements. Man kennt drei verschiedene Modifikationen des festen Arsens, eine gelbe, in Schwefelkohlenstoff lösliche, regulär kristallisierende und zwei metallische, eine graue und eine schwarze, deren Kristalle dem hexagonalen System angehören.

Die gelbe reguläre Form ist zwar schon früher[2, 3, 4, 5]) gelegentlich beobachtet worden, aber erst in jüngster Zeit hat man ihre Eigenschaften genauer kennen gelernt. Sie entsteht, wenn Arsendampf plötzlich abgekühlt wird.

Man erreicht das bei der Versuchsanordnung, deren sich Linck[6]) bedient hat. Er benutzte ein Verbrennungsrohr, welches auf der einen Seite ausgezogen und in der Nähe der Verjüngung zu einer Kugel aufgeblasen ist. Die Röhre selbst wird durch einen Kühlmantel, am besten von Blech, gesteckt derart, daß nur die Kugel auf der einen Seite hervorragt. Durch den Kühlmantel läßt man Eiswasser strömen. Die Kugel wird mit metallischem Arsen beschickt und nachdem die Luft durch ein indifferentes Gas verdrängt ist, erhitzt. Das Arsen verdampft und kondensiert sich in dem abgekühlten Rohre zu einer hellgelben Masse, welche in ihrem Aussehen an Schwefelblumen erinnert.

Noch wirksamer ist natürlich eine Abkühlung des Dampfes auf die Temperatur der flüssigen Luft. Stock und Siebert[8]) haben für diesen Zweck

eine evakuierte Glasbirne, die im Innern ein kleines mit Kryptol und etwas metallischem Arsen gefülltes Becherchen enthielt, benutzt. Das Kryptol kann durch einen elektrischen Strom auf 400°, d. h. über den Sublimationspunkt des Arsens erhitzt werden. Der Dampf schlägt sich dann auf der Wand der Glasbirne, welche in ein mit flüssiger Luft gefülltes Weinholdsches Gefäß taucht, bei langsamem und vorsichtigem Arbeiten im Dunklen, in der gelben Form nieder. Diese Versuchsanordnung gestattet aber nur die Benutzung kleiner Substanzmengen.

Will man größere Mengen haben, so absorbiert man den Dampf am besten durch gut gekühlten Schwefelkohlenstoff. Ein sehr brauchbares Verfahren dafür ist von H. Erdmann und v. Unruh [7]) angegeben.

Eine einprozentige Lösung erhält man nach Stock und Siebert, wenn man den elektrischen Lichtbogen unter Schwefelkohlenstoff, welcher durch Eis gekühlt wird, zwischen einer Kohlenstoffanode und einer Kathode, gebildet aus einer Legierung von Arsen und Antimon, mit Unterbrechungen übergehen läßt. Mit Hilfe von 20 g Legierung lassen sich 500 ccm einer einprozentigen Lösung in kurzer Zeit herstellen.

Konzentriertere Lösungen erhält man durch Abdestillieren des Lösungsmittels.

Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben schön ausgebildete Kriställchen, deren Eigenschaften mit Hilfe des Mikroskops leicht zu studieren sind. Ihre Oberflächenfarbe ist gelb, sie sind mit lichtgelber Farbe durchsichtig und besitzen ein sehr großes Lichtbrechungsvermögen. Bei gekreuzten Nicols erscheint das Gesichtsfeld dunkel, die Kristalle gehören also dem regulären System an. Meist beobachtet man Rhombendodekaëder, welche sehr schön ausgebildet sind (Linck [6])).

Das gelbe Arsen riecht stark nach Knoblauch und löst sich in Schwefelkohlenstoff auf. Auch Benzol, Glyzerin und fette Öle sind imstande, kleine Mengen aufzunehmen.

100 cm^3 Schwefelkohlenstoff lösen nach H. Erdmann und v. Unruh [7]):

Temp.	45°	18—20°	12°	0°	—15°	—60°	—80°
g As	11	7,5—8,0	5,5—6,0	3,8—4,0	2,0—2,5	0,8—1,0	—

Durch die Siedepunktserhöhung einer Schwefelkohlenstofflösung bei Zusatz bekannter Mengen von gelbem Arsen hat sich das Molekulargewicht bestimmen lassen. Es entspricht der Formel As_4 (H. Erdmann und v. Unruh [7])).

Die gelbe Form ist im festen Zustand sehr labil; so bewirkt schwaches Erwärmen schnellen Übergang in die Modifikation des Arsenspiegels. Außerordentlich empfindlich ist sie gegen die Einwirkung des Lichtes. Ein Stück Fließpapier, welches mit einer Lösung des Stoffes in Schwefelkohlenstoff getränkt und im Dunklen getrocknet ist, zeigt eine gelbe Farbe, welche am Lichte nach wenigen Augenblicken zuerst in eine braune, später in eine graue übergeht. Die Wirksamkeit der verschiedenen Lichtstrahlen ist verschieden, am geschwindesten erfolgt die Umwandlung im violetten und ultravioletten Teile des Spektrums, am langsamsten im gelben. Die Umwandlung im Licht erfolgt sogar bei —180° mit beträchtlicher Geschwindigkeit.

Die gleiche Veränderung erfährt der Stoff auch, wenn er in Schwefelkohlenstoff gelöst ist. Am Tageslicht scheidet sich allmählich eine stabilere Modifikation in rotbraunen Flocken ab. Es ist daher ratsam, die Lösung in einer dunklen Flasche aufzubewahren. Eine Erwärmung bis zum Siedepunkt dagegen verträgt die Lösung ohne jede Veränderung. Man kann sie

z. B. konzentrieren, ohne daß eine Umwandlung eintritt, die Umwandlungsgeschwindigkeit unter diesen Bedingungen ist offenbar sehr klein.

Sie läßt sich aber katalytisch vergrößern; Zusatz einer kleinen Menge von Jod oder Brom bewirkt alsbald eine Abscheidung der roten flockigen Massen, welche stets, ähnlich wie der unter ähnlichen Bedingungen erhaltene rote Phosphor, größere Mengen des Lösungsmittels mitreißen.

Das gelbe Arsen ist ein starkes Reduktionsmittel. Tränkt man ein Blatt Filtrierpapier mit der Schwefelkohlenstofflösung, verdunstet das Lösungsmittel im Dunklen und betupft das so präparierte Papier im Dunklen mit ammoniakalischer Silberlösung, so erfolgt Silberschwärzung.

Bekannter und leichter zu erhalten als die gelbe durchsichtige, sind die beiden metallglänzenden Modifikationen, die hellgraue und die schwarze. Beide Formen entstehen bei der Sublimation des Arsens nebeneinander. In der Nähe der Erhitzungsstelle setzt sich graues Arsen, in einiger Entfernung davon das flüchtigere schwarze ab, welches Veranlassung zur Bildung des sogenannten Arsenspiegels gibt.

Das natürlich vorkommende Arsen tritt in der grauen Form auf. Es kristallisiert im hexagonalen System. Die Kristallform ist die rhomboëdrische. Unter dem Mikroskop erweisen sich die Kristalle als vollständig undurchsichtig (Retgers[5]), sie sind groß und besitzen lebhaften Metallglanz. Als Rhomboëder sind sie jedoch nicht leicht zu erkennen, da komplizierte Zwillingsbildungen nicht selten sind und häufig Kombinationen auftreten.

Das metallische Arsen ist spröde und läßt sich leicht pulvern. Sein spezifisches Gewicht bei mittleren Temperaturen beträgt ungefähr 5,73.[2]) Der lineare Ausdehnungskoeffizient beträgt nach Fizeau[9]) bei 40° 0,00000559, bei 50° 0,00000602. Die spezifische Wärme[7]) hat zwischen 21 und 68° der Wert 0,0830, die Atomwärme beträgt somit 6,2. Überführung in den flüssigen Zustand ist nur unter Druck möglich (Landolt[11])), da das Arsen bei gewöhnlichem Druck unterhalb seines Schmelzpunktes, der zwischen den Schmelzpunkten des Antimons und Silbers liegen soll, sublimiert; die Angaben über den Sublimationspunkt weichen erheblich voneinander ab. Nach Conechy liegt er bei 449—450°, Engel[12]) gibt an, daß er über 360° liegt.

Die graue Modifikation ist die stabilste von den Formen des Arsens, bei höheren Temperaturen wandeln sich alle übrigen in diese Form um. Es scheint mehrere labilere Formen zu geben. Die schwarze metallisch glänzende, welche bei der Sublimation des Arsens stets entsteht, ist die bekannteste. Man hat sie früher für amorph gehalten, nach den mikroskopischen Untersuchungen des Arsenspiegels durch Retgers[5]) dürfte indes die kristallinische Beschaffenheit wohl als sicher anzusehen sein. Welchem System die Kriställchen angehören, hat sich nicht feststellen lassen, denn sie sind äußerst klein und das optische Verhalten ist ebenfalls zur Entscheidung der Frage nicht verwertbar, da das schwarze Arsen nahezu undurchsichtig, nur in sehr dünnen Schichten rotbraun durchscheinend ist.

Der Bruch der schwarzen Masse ist muschelig, ihr spezifisches Gewicht viel geringer als das der stabilen Form, es beträgt 4,72 (Bettendorf[2]), Hittorf[13])). Auch im pulverförmigen Zustande läßt sich die beschriebene Form erhalten. Bei der Sublimation des Arsens bilden sich nämlich außer den beiden Sublimaten, welche an der Glasröhre fest haften, große Mengen eines gelben Rauches, welcher sich zu einem gelben Pulver kondensiert, das am Licht sehr schnell grau wird. Nach den Beschreibungen Bettendorfs

zeigt das graue Pulver unter dem Mikroskop kleine perlschnurartig aneinandergereihte Kügelchen, welche wahrscheinlich Pseudomorphosen nach der primär entstehenden gelben Form sind.

Die Umwandlung der metastabilen in die stabile metallglänzende Form erfolgt mit großer Lebhaftigkeit und starker Wärmeentwickelung bei 358 bis 360°.

Doch damit ist die Zahl der festen Modifikationen des Arsens noch keineswegs erschöpft. Im Jahre 1823 beobachtete Breithaupt eine besondere Form des gediegenen Arsens, ein Mineral aus der Palmbaum-Fundgrube bei Marienberg in Sachsen, den Arsenglanz oder Hypotyphit, welcher später den Namen Arsenolamprit erhalten hat. Es besitzt die Härte 2, während das gewöhnliche gediegene Arsen die Härte 3 bis 4 zeigt. Die Kristalle zeigen monotome, glimmerähnliche Spaltbarkeit und gehören wahrscheinlich einem Kristallsystem mit zwei optischen Achsen an. Sehr merkwürdig ist die Eigentümlichkeit des Minerals, sich an einer Flamme zu entzünden und von selbst weiter zu glimmen. Das spezifische Gewicht beträgt 5,4, ist also nur um ein geringes kleiner als das der stabilen metallischen Arsenmodifikation.

Die verschiedenen Formen des festen Arsens geben bei hohen Temperaturen den gleichen Dampf von schwach gelblicher Farbe, der aber vollkommen durchsichtig ist. Die Dampfdichtebestimmungen[13, 14, 15]) haben gestattet, die Größe des Molekulargewichts zu ermitteln (Biltz und V. Meyer[14])).

Temperatur	644°	670°	564°	860°	1325°	1437°	1715°	1736°
Molekulargewicht	309	308	306	295	278	189	157	160
Formel		$As_{4,1}$		$As_{3,98}$	$As_{3,70}$	$As_{2,58}$	$As_{2,1}$	

Bei niedrigen Temperaturen besteht also das Molekül wie beim Phosphor aus vier Atomen. Bei höheren tritt Zerfall in einfachere, zweiatomige Moleküle ein. Der Dampf des Arsens enthält also das Element in der gelben Modifikation, die (s. o.) in Lösung das Molekül As_4 besitzt.

Heycock und Neville[16]) untersuchten die Gefrierpunktserniedrigung, welche metallisches Arsen hervorbringt, wenn man es in Wismut auflöst. Ihre Werte entsprechen ungefähr der Molekularformel As_3. Bei der Verwendung von Blei und Cadmium als Lösungsmittel ergab sich dagegen die Molekülform As_1.

Kolloidales Arsen. Durch Zerstäubung unter Isobutylalkohol im elektrischen Hochspannungslichtbogen unter Anwendung einer losen Schicht des granulierten Elements zwischen den Elektroden hat The Svedberg[16a]) ein im durchfallenden Lichte braunrotes, im auffallenden braunschwarzes Sol gewonnen, welches aber nach 15stündigem Stehen vollkommen koagulierte, also wenig haltbar ist.*) Lottermoser.

Spektrum. Das Spektrum des Arsens, welches sich durch einen großen Reichtum an Linien auszeichnet, ist genau ausgemessen. Sowohl das Bogen-, als das Funken- und das Geißlerrohrspektrum sind untersucht worden (Thalén[17]), Kayser und Runge, Exner und Haschek, Hagenbach und Konen, Herpertz). Die stärksten und charakteristischsten Linien liegen im roten, grünen und ultravioletten Teil, dagegen die meisten mittelstarken im blauen Teile. Das Spektrum besitzt eine auffällige Struktur und es besteht, wie es scheint, eine gesetzmäßige Gruppierung vieler Linien. So lassen sich

*) (Zweite Methode) Beschreibung der Zerstäubungsmethode beim Wismut.

von 38 Linien, welche Kayser und Runge im Ultravioletten bestimmt haben, 20 in drei Reihen, die sich um konstante Schwingungsdifferenzen unterscheiden, anordnen.

Unter bestimmten Umständen tritt auch ein allerdings sehr lichtschwaches Bandenspektrum auf mit drei schwachen Banden in Rot und Grün. (Siehe allgem. Band.)

Analytisches. Die Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung des Arsens haben eine erhebliche Bedeutung. Wegen der großen Giftigkeit des Arsentrioxyds ist es nötig, schon sehr kleine Mengen exakt nachweisen zu können.

Liegt das Arsentrioxyd als solches etwa in Körnchen vor, so bringt man es in ein zur Spitze ausgezogenes Glasröhrchen, darüber lagert man in dem weiteren Teile ein Splitterchen Holzkohle, erhitzt dieses und sublimiert dann das Arsentrioxyd darüber. Das Trioxyd wird reduziert und das freie Arsen schlägt sich als spiegelnder Ring an den kühleren Stellen des Röhrchens nieder.

Bei der Reduktion in der reduzierenden Flamme vor dem Lötrohr auf der Kohle erkennt man die Anwesenheit von Arsen sofort an dem knoblauchartigen Geruch, welcher von dem Dampf des gelben Arsens herrührt.

Um in Speisen oder ähnlichen kompliziert zusammengesetzten Massen das Arsen nachzuweisen, digeriert man sie mit starker Salzsäure und destilliert dann das Arsenchlorür mit der Salzsäure ab. Die salzsaure Lösung wird alsdann der Marshschen Probe unterworfen.

Dieselbe besteht darin, daß man die arsenverdächtige Lösung in eine Wasserstoffentwicklung hineinbringt, wobei sich Arsenwasserstoffgas bildet, dessen charakteristische Reaktionen zum Arsennachweis gebraucht werden. Der für diesen Nachweis benutzte Apparat besteht aus einer Woulffschen Flasche mit zwei Tuben, durch deren einen ein Trichterrohr bis zum Boden der Flasche und den anderen ein Gasableitungsrohr geführt ist. Die Flasche wird mit Zink und verdünnter Säure beschickt. An das Gasableitungsrohr schließt ein mit Watte beschicktes Rohr zur Zurückhaltung von Tröpfchen und an dieses ein schwer schmelzbares, mehrmals eingeschnürtes und am Ende zu einer Spitze ausgezogenes Rohr an. Ist die Luft aus dem Apparat vertrieben, so wird die arsenverdächtige Lösung durch das Trichterrohr gegossen, man kann die Anwesenheit von Arsen sofort daran erkennen, daß das entweichende Gas nicht farblos, sondern mit fahler Flamme brennt. Erhitzt man das Glasrohr, so zerfällt der Arsenwasserstoff in seine Elemente und es bildet sich hinter der erhitzten Stelle ein spiegelnder Ring von metallischem Arsen, welches durch Erhitzen leicht weitergetrieben werden kann.

Hält man über die fahle Arsenwasserstoffflamme eine kalte Porzellanschale, so bekommt man bräunliche glänzende Flecken von elementarem Arsen, welche beim Betupfen mit einer Lösung von Natriumhypochlorit verschwinden.

Arsenwasserstoff läßt sich auch durch die sogenannte Dütenprobe nachweisen. Setzt man auf ein Reagenzglas, welches Zink, Salzsäure und etwas Arsenchlorürlösung enthält, ein kleines Papierfilterchen, dessen Spitze man mit einer konzentrierten Lösung von Silbernitrat (1 : 1) befeuchtet, so bildet sich auf dem Filterchen ein gelber Fleck, der durch eine komplexe Verbindung des Arsenwasserstoffs mit Silber verursacht wird. Beim Betupfen mit Wasser färbt sich der Fleck unter Reduktion und Abscheidung von metallischem Silber schwarz.

Eine weitere, sehr empfindliche Probe ist der sogenannte biologische Arsennachweis, mit Hilfe dessen man kleine Arsenmengen, welche auch in unlöslicher Form vorliegen dürfen, z. B. in Tapeten, sehr bequem nachweisen kann (vgl. S. 509).

In Säurelösungen, z. B. in Salzsäure, kann man den Arsennachweis entweder mit Hilfe von Schwefelwasserstoff oder mit Hilfe des Bettendorfschen Reagenzes, einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure, führen. Im letzteren Falle wird elementares Arsen als braune Masse niedergeschlagen.

Die quantitative Bestimmung des Arsens kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Man bringt es zur Abscheidung in der Form des Trisulfids, welches man auf einem gewogenen Filter sammelt und wägt, oder in der Form des Ammoniummagnesiumarseniats, aus dem man zunächst, um jede Reaktion zu vermeiden, durch vorsichtiges Erhitzen (am besten in einem Luftbade) das Ammoniak vertreibt. Erst dann kann man den Rückstand durch vorsichtiges Erhitzen im Sauerstoffstrome in Magnesiumpyroarseniat überführen.

Maßanalytisch läßt sich Arsentrioxyd leicht bestimmen. Man löst es in einem kleinen Überschuß von Kalilauge auf, versetzt mit Kaliumbicarbonat und titriert mit einer Jodlösung von bekanntem Gehalt.

Verbindungen des Arsens.

In seinen Verbindungen zeigt das Arsen die größte Ähnlichkeit mit dem Phosphor. Wie dieser tritt es bald dreiwertig, bald fünfwertig auf. Es besteht jedoch insofern ein Unterschied, als von den Arsenhalogeniden, abgesehen von dem erst kürzlich dargestellten Pentafluorid, nur die Vertreter der dreiwertigen Reihe existieren. Die Ähnlichkeit korrespondierender Phosphor- und Arsenverbindungen ist so groß, daß sogar meist Isomorphie besteht. Daneben finden sich aber auch Verbindungen mit zweiwertiger Stufe, z. B. As_2S_2 und As_2J_4.

Andererseits besteht auch große Ähnlichkeit zwischen Antimon und Arsen, auch hier begegnet man häufig Isomorphien.

Was die physikalischen Eigenschaften anbetrifft, so stehen die der Arsenverbindungen zwischen den Phosphor- und Antimonverbindungen (vgl. Phosphor S. 391).

Von den additiven Konstanten des Arsens sei zunächst das Atomvolumen genannt. Kopp[18]) berechnete aus dem Molekularvolumen des Arsenchlorürs den Wert 26,4, während Thorpe[19]) 26,3 fand.

Auch die Atomrefraktion ist ermittelt worden und zwar für die Wasserstofflinie α. Der Wert beträgt nach der n-Formel 20,22.[20, 21])

Verbindungen des zweiwertigen Arsens.

Es sind nur wenige Verbindungen von As^{II} bekannt; dies dürfte daher rühren, daß die Verbindungen dieser Stufe in wäßriger Lösung praktisch vollständig in metallisches Arsen und Verbindungen der dreiwertigen Stufe zerfallen. Der rasche Ablauf der Reaktion läßt darauf schließen, daß es sich um eine Ionenreaktion handelt: $3As^{\cdot\cdot} \longrightarrow As + 2As^{\cdot\cdot\cdot}$. Diese Selbstoxydations-Reduktion entspricht völlig den beim Cu^I und Hg_2^{II} (vgl. Band II 2, S. 561) sowie an vielen anderen Beispielen beobachteten Erscheinungen. Das Gleichgewichtsverhältnis $\frac{(As^{\cdot\cdot})^3}{(As^{\cdot\cdot\cdot})^2}$ in Berührung mit Arsen läßt sich aus den spär-

lichen Beobachtungen nicht ermitteln, zumal die Ionisationsverhältnisse noch gar nicht klar gestellt sind.

Arsenbijodid, As_2J_4. Erhitzt man Jod und Arsen im Atomverhältnis 4:2 auf 230° im zugeschmolzenen Rohre, so entsteht das Arsenbijodid. Die gleiche Verbindung erhält man auch, wenn man eine Lösung von Arsentrijodid in Schwefelkohlenstoff bei 150° mit fein gepulvertem Arsen im geschlossenen Rohr erwärmt.

Aus der Schwefelkohlenstofflösung kristallisieren lange dünne Prismen. Derbe Massen haben dunkel kirschrote Farbe und strahliges Gefüge. Ob Isomorphie mit der entsprechenden P-Verbindung vorliegt, läßt sich infolge wechselnder Messungsresultate nicht entscheiden (Arzruni[80]).

Die Substanz löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln, z. B. in Chloroform, in Alkohol und Äther auf.

Das Arsendijodid ist ein sehr empfindlicher Stoff, welcher leicht Oxydationen erleidet. In Gegenwart von Wasser, namentlich bei höheren Temperaturen, geht er in Arsen und Arsentrijodid über (Bamberger und Philipp[80]).

Arsendisulfid, As_4S_4. Das Zweifachschwefelarsen findet sich als Mineral vor, welches den Namen Realgar oder Sandarach führt. Schon in frühen Zeiten ist es bekannt gewesen. Die alten Schriftsteller beschrieben es unter dem Namen Sandarach oder Arsenik, sie waren aber nicht imstande, das Bisulfid von dem Trisulfid, dem Auripigment, zu unterscheiden. Über das chemische Verhalten dieser Stoffe, namentlich die Veränderung beim Verbrennen an der Luft, war schon einiges bekannt. Einem Auseinanderhalten der beiden natürlichen Sulfide begegnet man bei den arabischen Chemikern des frühen Mittelalters.[100])

Arsendisulfid läßt sich künstlich bereiten durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im richtigen Verhältnis oder durch Einwirkung von Schwefel auf Arsentrioxyd. Auch das Trisulfid läßt sich auf verschiedene Weise in das Bisulfid überführen. Es gelingt dies durch Zusammenschmelzen mit Arsen und durch Einwirkung einer Lösung von Natriumbicarbonat bei 150°. Bei der letzten Methode erhält man das Produkt sogar im kristallinischen Zustande. Technisch wird das Bisulfid in ziemlich erheblichen Mengen dargestellt; es bildet neben Trioxyd den Hauptbestandteil des roten Arsenikglases, welches durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies gewonnen wird.

Arsendisulfid stellt eine schön rote, kristallinische Masse dar, das natürliche Realgar bildet schön rubinrote halbdurchsichtige Kristalle, welche dem monoklinen System angehören. Das spezifische Gewicht schwankt zwischen 3,5 und 3,6.

Beim Zerreiben liefert das Sulfid ein gelbes Pulver, welches früher als Malerfarbe Verwendung fand. Die unreinen künstlichen Sorten, welche viel Arsentrioxyd enthalten, sind meist amorph und besitzen eine sehr viel geringere Dichte als das natürliche reine Realgar. Sie schwankt zwischen 2,3 und 3,3.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur schmilzt das Arsenbisulfid ziemlich leicht und erstarrt beim Abkühlen wieder kristallinisch.

Bei noch höheren Temperaturen verdampft es vollständig. Dampfdichtebestimmungen (nach V. Meyerschem Verfahren) haben Szarvasy und Messinger[99]) ausgeführt.

Temp.:	450°	503°	514°	574°	575°	588°	circa 1000°	circa 1200°
Dichte:	19,16	18,5	15,9	13,84	13,8	12,52	7,51	6,95

Der theoretische Wert für As_2S_2 ist 7,40, er wird erst bei circa 900° erreicht, unterhalb dieser Temperaturen scheinen Moleküle von der Formel As_4S_4 zu bestehen, analog dem Schwefelstickstoff N_4S_4.

As_2S_2 verbrennt zu Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd. Bleibt die Temperatur, bei welcher das Sulfid mit Sauerstoff in Berührung ist, unter der Entzündungstemperatur, so verläuft die Reaktion in anderem Sinne unter Bildung von Arsentrioxyd und Arsentrisulfid gemäß der Gleichung

$$6 As_2S_2 + 3 O_2 = 4 As_2S_3 + As_4O_6.$$

Die Einwirkung von Wasserdampf im glühenden Rohr führt zu den gleichen Produkten und außerdem zu Schwefelwasserstoff.

Die Oxydation mit konz. heißer Schwefelsäure gibt Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd; mit heißer Salpetersäure erhält man die höchste Oxydationsstufe Arsensäure und Schwefelsäure.

Sehr heftig ist die Umsetzung mit Salpeter bei höherer Temperatur, sie verläuft unter blendender Lichtentwicklung und wird infolgedessen in der Feuerwerkerei verwandt. Eine Mischung von Salpeter, Schwefel und Realgar liefert das griechische Weißfeuer.

Durch Wasserstoff wird das Bisulfid unter Schwefelwasserstoffbildung zu metallischem Arsen reduziert. Die Reaktion

$$2 A_2S_2 + 4 H_2 \rightleftarrows 4 H_2S + As_4$$

führt zu einem Gleichgewichtszustande, der von Pélabon[101]) für $t = 610°$ untersucht worden ist. Dem Massenwirkungsgesetz zufolge muß für die Gasphase die Beziehung

$$\frac{[As_2S_2]^2}{[As_4]} = k = \frac{[H_2S]^4}{[H_2]^4}$$

gelten. Da bei der Versuchstemperatur von 610° das Sulfür geschmolzen ist und eine nicht unerhebliche Menge von As zu lösen vermag, so werden $[A_2S_2]$ und $[As_4]$ erst konstant, wenn eine an metallischem Arsen gesättigte Sulfürschmelze zugegen ist. In diesem Falle wird $[H_2S]:[H_2]$ konstant und vom Gesamtdruck unabhängig; Pélabon fand $k = \frac{[H_2S]}{[H_2S] + [H_2]} = 0{,}787$, so daß $\frac{[H_2S]}{[H_2]} = 3{,}70$. Verschwindet infolge der Mengenverhältnisse der angewandten Stoffe die feste oder flüssige Phase, so wechselt der Wert von k im Sinne des Massenwirkungsgesetzes; doch glaubte Pélabon keinen strengen quantitativen Anschluß an die Theorie zu finden. Dies ist jedoch leicht erklärlich. Er geht z. B. von Sulfür und Wasserstoff aus und läßt nur so geringe Mengen As entstehen, daß dieses noch nicht in fester Phase zugegen ist, während geschmolzenes A_2S_2 im Gleichgewichte übrig bleibt. Dann ist nicht, wie Pélabon glaubt, in der Gasphase $4[As_4] = [H_2S]$, indem auch hier ein Teil des gebildeten As aus der Gasphase verschwindet und in die Schmelze übergeht. Dadurch wird gleichzeitig der Dampfdruck der Schmelze erniedrigt und die Bedingung des Gleichgewichts bedeutend verwickelter als der Ausdruck, den Pélabon findet.

Von großem Interesse ist das Verhalten des Bisulfids gegen Schwefelalkalien und Alkalien. Es vermag selbst keine direkten Additionsprodukte zu liefern, beim Kochen mit den genannten Reagenzien erfolgen Umsetzungen, bei denen stets Arsen in Freiheit gesetzt wird. Das Erhitzen geschieht am

besten im geschlossenen Rohre. Die Reaktionen lassen sich durch die Gleichungen zum Ausdruck bringen:

$$3 As_2S_2 = 2 As + 2 As_2S_3.$$

Das Arsentrisulfid liefert weiter mit Natriumhydroxyd ein Sulfarseniat.

Arsendiselenid bildet sich nach Berzelius[125]) beim Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältnis.

Verbindungen des dreiwertigen Arsens.

Arsenwasserstoffe. Die Addition von Wasserstoff an Arsen ist keine direkte, sie erfolgt nur bei der Einwirkung von Sauerstoffverbindungen des Arsens auf Wasserstoff in statu nascendi oder bei der Zersetzung einiger Arsenmetalle durch Säuren.

Diese Entstehungsweisen sind schon lange bekannt; so erhielt Scheele bereits im Jahre 1755 Arsenwasserstoff, als er Zink mit Arsensäure behandelte, Proust im Jahre 1799 denselben Stoff bei der Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf arsenige Säure.

Das nach diesen Methoden erhaltene Produkt ist fast stets mit Wasserstoff verunreinigt. Reines Arsenwasserstoffgas entsteht bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Zinkarsenid, oder noch besser auf Natriumarsenid. Das letztere ist leicht darzustellen. Man erhitzt metallisches Natrium mit einem Überschuß von arseniger Säure auf beginnende Rotglut. Das aus diesen Arsenmetallen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entwickelte Gas ist rein (A. P. Saunders[22])).

Die Überführung von arseniger oder Arsensäure in Arsenwasserstoff durch Wasserstoff in statu nascendi geht vollständig vor sich, diese Tatsache ist für die Bestimmung des Arsens von Bedeutung (F. W. Schmidt[23])).

Auch die Zerlegung von Arsenig- und Arsensäurelösungen durch den elektrischen Strom führt zur Bildung des Arsenwasserstoffs neben Wasserstoff.

Der reine Arsenwasserstoff ist ein farbloses Gas von widerlichem, knoblauchartigem Geruche und großer Giftigkeit, der schon wiederholt Chemiker zum Opfer gefallen sind.

Das Gas ist 38,9 mal so schwer als Wasserstoff. Seine Löslichkeit in Wasser ist sehr gering, noch kleiner ist sie in Alkalien. Alkohol und Äther lösen ebenfalls kaum etwas von dem Gase, dagegen wird es in kleinen Mengen von fetten Ölen, reichlich von Terpentinöl aufgenommen.

Durch Druck und starke Abkühlung läßt es sich zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei -55^0 siedet und bei -119^0 in eine feste Masse übergeht (Olszewski[24])).

Bei höheren Temperaturen zersetzt sich das Gas unter Bildung von Wasserstoff und Abscheidung von Arsen. Mit Hilfe des elektrischen Funkens läßt sich diese Spaltung leicht durchführen; nach Vollendung derselben ist das Gasvolumen auf das Anderthalbfache des ursprünglichen angewachsen, wie der Gleichung

$$4 AsH_3 = As_4 + 6 H_2$$

entspricht. Für die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs ist jedoch, ebenso wie bei der Zerlegung des Phosphorwasserstoffs, monomolekularer Vorgang maßgebend, wie Messungen van't Hoff und Kooij[25]) zeigen. Die Untersuchungen bei konstanter Temperatur zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Gesamtprozesses durch diejenige der monomolekularen Reaktion

$$AsH_3 = As + H_3$$

bedingt zu werden scheint, während die Reaktion $2\,H_3 \longrightarrow 3\,H_2$ vermutlich weit rascher verläuft.

Zeit in Stunden	Druck in mm	$k = -\frac{1}{C} \cdot \frac{dC}{dt}$
0	784,84	—
3	878,50	0,09076
4	904,05	0,09051
5	928,02	0,09079
6	949,28	0,09051
7	969,08	0,09056
8	987,19	0,09060

Die Geschwindigkeitskonstante selbst ist wie bei fast allen Gasreaktionen stark von den katalytischen Einflüssen der Gefäßwände abhängig. Für die Abhängigkeit der Konstanten von der Temperatur in ein und demselben Gefäße ermittelte Kooij folgende Werte:

$$t = 256^0 \quad 311^0 \quad 367^0$$
$$k = 0{,}0209 \quad 0{,}0506 \quad 0{,}202$$

Unter gewissen Umständen erfolgt auch bei gewöhnlicher Temperatur die freiwillige Zersetzung des Arsenwasserstoffs in seine Elemente, z. B. wenn man ihn über feinfasrige Stoffe wie Baumwolle oder Glaswolle streichen läßt. Diese Zersetzung findet sogar statt, wenn die Stoffe in Wasser, durch welches man das Gas treten läßt, suspendiert sind (Lockemann[26]). Hieraus geht hervor, daß AsH_3 auch bei gewöhnlicher Temperatur instabil ist und seine Zersetzungsgeschwindigkeit im allgemeinen sehr kleine Beträge hat.

Die Bildungswärme von AsH_3 aus krist. As und H_2-Gas beträgt —36,7 Cal (Ogier[26a]).

Dementsprechend kann, wie Berthelot[27]) gezeigt hat, die Zersetzung unter besonderen Umständen explosiven Charakter annehmen. Das Gas explodiert, wenn eine kleine Menge Knallquecksilber in ihm zur Explosion gebracht wird.

Angezündet verbrennt das Gas an der Luft mit bläulicher fahler Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Bei mangelndem Sauerstoffzutritt bildet sich Wasser und metallisches Arsen. Die letztere Erscheinung kann man stets beobachten, wenn eine kalte Porzellanschale in die Arsenwasserstoffflamme gehalten wird, das Arsen setzt sich fleckenförmig bald braun, bald metallisch glänzend im Innern derselben ab.

Ein Gemisch von Sauerstoff und Arsenwasserstoff explodiert bei Entzündung mit lebhaftem Knall unter Bildung von Wasser und Arsentrioxyd.

Sehr heftig ist auch die Reaktion des Gases mit Chlor, Brom und Jod, dabei entstehen neben den Halogenwasserstoffen die entsprechenden Haloide des Arsens.

Auch mit anderen Elementen reagiert der Arsenwasserstoff unter Abgabe von Wasserstoff; erhitzter Schwefel, z. B. liefert Schwefelwasserstoff neben Arsensulfid und ähnlich verhält sich Phosphor.

Arsenwasserstoff ist ein kräftiges Reduktionsmittel, welches auch auf wäßrige Lösungen von Metallsalzen und Oxydationsmitteln einwirkt. Aus den Lösungen der Edelmetalle werden diese gefällt, aus Goldchloridlösung läßt sich metallisches Gold, aus Silbernitratlösung Silber niederschlagen, Arsen

geht dabei in arsenige Säure über. Zuweilen jedoch, z. B. bei der Einwirkung auf Kupfersalze, bildet sich ein Arsenid, ohne daß arsenige Säure auftritt.

An der Reaktion mit Silbernitrat läßt sich der Arsenwasserstoff von dem ihm sehr ähnlichen Antimonwasserstoff unterscheiden, der letztere fällt stets Antimonsilber, in der Lösung aber ist Antimon nicht nachzuweisen.

Mit konzentrierten Silbernitratlösungen verläuft die Reaktion anders, es bildet sich dabei ein gelber Niederschlag einer eigentümlichen komplexen Verbindung, welche zum Nachweis von Arsen benutzt werden kann. Namentlich in folgender Anordnung ist diese Arsenprobe sehr brauchbar. Auf ein Reagenzglas, in welchem sich Zink und Salzsäure befinden, versetzt mit der arsenverdächtigen Substanz, wird ein Filterchen gesetzt, dessen Spitze mit konzentrierter Silbernitratlösung (1 : 1) getränkt ist. Enthält die zugesetzte Substanz Arsen, so färbt sich die Spitze gelb. Auf Zusatz von Wasser findet Abscheidung von metallischem Silber statt (Dütenprobe).

Durch die Überführung des Arsens in Arsenwasserstoff kann man äußerst geringe Mengen von Arsen nachweisen. Von großer Bedeutung für den forensischen Arsennachweis ist die sogenannte Marshsche Probe. Fast alle Arsenverbindungen mit Ausnahme der Sulfide liefern mit Wasserstoff im status nascens Arsenwasserstoff. Leitet man diesen durch ein erhitztes Glasrohr, so scheidet sich ein Arsenspiegel ab, welcher glänzend ist (s. o.) und durch Hypochlorite in Lösung gebracht wird. Die Probe ist sehr empfindlich, mit Zinn und Salzsäure (38 Proz.) erhält man nach Vanino einen Arsenspiegel bei Anwesenheit von 20 mg Arsentrioxyd; die Empfindlichkeit steigt, wenn man die Wasserstoffentwickelung durch etwas Kupfer- oder Platinlösung fördert, es geben dann noch 0,1 mg einen Spiegel. Die gleiche Empfindlichkeit ist vorhanden, wenn man den Wasserstoff aus Aluminium und verdünnter Salzsäure entwickelt, sie verdoppelt sich bei der Gasentwickelung mit Blumendraht und 20 prozentiger Chlorwasserstoffsäure. Charakteristisch sind auch die Flecken, welche sich in der arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoffflamme auf einer kühlen Porzellanschale niederschlagen.

Die physiologischen Wirkungen des Arsenwasserstoffs sind äußerst heftige, schon das Einatmen kleiner Mengen des Gases bringt ernste Gefahren für das Leben, und schon mehrmals sind Chemiker an den Folgen der Arsenwasserstoffvergiftung gestorben. Der Arsenwasserstoff ist eines der stärksten Atmungsgifte und löst die roten Blutkörperchen auf (Kobert[28]).

Merkwürdig und der physiologischen Wirkung ähnlich ist die Einwirkung auf kolloidale Platinlösung; die Gegenwart des Gases setzt nämlich die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidales Pt beträchtlich herab (Bredig).

Arsenmetalle. Die Metallverbindungen des Arsens ähneln in Bildungsweise und Verhalten den Phosphormetallen. Eine größere Zahl dieser Arsenide kommt in der Natur vor. Sie bilden sich durch direkte Einwirkung, beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Metallen (die Reaktion pflegt unter starker Wärmeentwickelung zu verlaufen), oder beim Erhitzen von Arsentrioxyd mit einem Gemisch von Metall und Kohle. Auch aus Lösungen von Metallsalzen sind sie zu erhalten, aus Kupfersalzlösungen z. B. fällt Arsenwasserstoff Kupferarsenid aus, und auch umgekehrt bei der Behandlung von Arsenchlorürlösung mit Metallen, z. B. Kupfer, ist die Entstehung von Arseniden beobachtet worden.[30, 31, 32])

Neuerdings hat man Arsenide auch durch Reduktion der Arsenate mit Hilfe von Kohle im elektrischen Ofen dargestellt (Lebeau[33]).

Wie bei den Phosphiden können auch bei den Arseniden von einem Metall mehrere Verbindungen bestehen, z. B. die beiden natürlich vorkommenden Arsenide des Eisens $FeAs_2$ und Fe_2As_3. Die meisten der Metallarsenverbindungen lassen sich auf eine der folgenden Typen zurückführen, R_5As_4, R_3As_2, R_2As, R_5As_2, in denen R ein zweiwertiges Metall bedeutet.

Viele der Arsenide zeigen metallähnliche Eigenschaften, genau so wie Phosphide, und zwar in um so höherem Maße, je edler das Metall ist, welches der Verbindung zugrunde liegt. Je edler das Metall ist, um so größer ist die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser und andere chemische Agenzien, z. B. Säuren. Während Kupferarsenid kaum angegriffen wird, wird Zinkarsenid durch Salzsäure, die Arsenverbindungen der Alkalimetalle und alkalischen Erdmetalle schon durch Wasser unter Entwickelung von Arsenwasserstoff zerlegt.

Oxydationsmittel wie Salpetersäure bewirken eine Überführung in arsenige und in Arsensäure. Die Analyse der Arsenide erfolgt am besten durch Schmelzen mit Soda und Salpeter, dabei geht das Metall in Oxyd, das Arsen in arsensaures Alkali über. Auch Zusammenschmelzen mit Schwefel und Soda ist geeignet. Bei diesem Prozeß bilden sich Metallsulfide und lösliche Alkalisulfarsenite.

Alkylverbindungen. Arsine. Von den Alkylsubstitutionsprodukten des Arsens kennt man nur Vertreter der sekundären Reihe R_2AsH und von der tertiären R_3As. Sie führen den Namen Arsine. Die primäre Reihe existiert nicht, wohl aber eine ganze Zahl von Verbindungen, in denen der Wasserstoff durch Chlor und andere Elemente vertreten ist.

Die tertiären Arsine sind die am leichtesten zugänglichen, sie entstehen bei der Einwirkung von Arsentrichlorid auf Zinkalkyle (A. W. Hofmann[34]). Es sind giftige flüchtige Flüssigkeiten von höchst widerwärtigem Geruch. Ihr basischer Charakter ist im Gegensatz zu dem der entsprechenden Amine und Phosphine nur äußerst schwach entwickelt. Jedenfalls sind Salze, welche durch direkte Vereinigung von tertiären Arsinen mit Halogenwasserstoffsäuren entstehen, nicht bekannt.

		Siedepunkt	spez. Gew.
Arsentrimethyl	$As(CH_3)_3$	unter 100°	—
Arsentriäthyl	$As(C_2H_5)_3$	140° (bei 736 mm)	1,151 b. 16,7°

Dagegen teilen sie mit den Phosphinen die Eigentümlichkeit, sich mit Sauerstoff, mit den Halogenen und mit Schwefel lebhaft zu verbinden. Es entstehen so Verbindungen wie $As(CH_3)_3O$; $As(CH_3)_3Cl_2$; $As(CH_3)_3S$ usw.

Arsoniumverbindungen. Durch Anlagerung von Jodalkylen bilden sich die Tetraalkylarsoniumverbindungen, welchen den Tetraalkylammonium- und den Tetraalkylphosphoniumsalzen in allen Stücken entsprechen. Die Halogenide sind richtige Neutralsalze, deren wäßrige Lösungen den elektrischen Strom leiten (vgl. Tabelle).

Äquivalentleitfähigkeiten der Arsoniumchloride (Bredig[36])

v	32	64	128	256	512	1024
Λ $(CH_3)_4AsCl$	100,2	104,4	108,0	110,1	111,7	112,9
„ $(C_2H_5)_4AsCl$	91,5	95,8	99,1	101,5	102,7	104,3

Die Einwirkung feuchten Silberoxyds auf die Jodide liefert die Tetraalkylarsoniumhydroxyde, kristallinische und stark hygroskopische Stoffe, deren

wäßrige Lösungen stark basischen Charakter zeigen und mit Begierde Kohlensäure aus der Luft anziehen. In wäßriger Lösung sind die Hydroxyde nahezu vollständig elektrolytisch dissoziiert. Die Äquivalentleitfähigkeit des Tetramethylarsoniumhydroxyds zeigt die folgende Tabelle.

Äquivalentleitfähigkeit des Tetramethylarsoniumhydroxyds (Bredig[36])

v	16	64	256
Λ	211	216	218

Von den sekundären Arsinen ist nur ein einziger Repräsentant, das Dimethylarsin, bekannt, welches durch gemäßigte Einwirkung von Wasserstoff im status nascens (Zink und Salzsäure in Gegenwart von starkem Alkohol) auf Kakodylchlorid $(CH_3)_2AsCl$ entsteht. Das Dimethylarsin ist eine flüchtige, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 36—37°. Sie besitzt einen intensiven Kakodylgeruch und entzündet sich, wenn man sie an die Luft bringt. Leicht oxydiert wird die Verbindung durch eine wäßrige Lösung von Silbernitrat, welche die Dämpfe absorbiert und die Substanz völlig zersetzt. Als Produkte der Umwandlung entstehen metallisches Silber und wahrscheinlich Kakodylsäure (Palmer[37]).

Kakodylverbindungen. Mit dem Namen „Kakodyl" bezeichnet man das Radikal AsR_2—, mit dem Namen „freies Kakodyl" den durch Vereinigung zweier Kakodylradikale entstehenden Stoff $As_2(CH_3)_4$, welcher als Derivat des hypothetischen Arsenwasserstoffs As_2H_4 aufgefaßt werden kann. Dieser ließe sich mit dem flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 und dem Hydrazin N_2H_4 vergleichen. Das Dimethylarsin läßt sich als Kakodylwasserstoff auffassen.

Das Radikal Kakodyl zeigt eine große Verbindungsfähigkeit. Die Kakodylderivate sind sehr reaktionsfähig und haben in der Geschichte der organischen Chemie (vgl. vor allen die Arbeiten R. Bunsens[38]) eine wichtige Rolle gespielt.

Als Ausgangsmaterial für die Kakodylverbindungen benutzt man das Kakodyloxyd $[As(CH_3)_2]_2O$, den Hauptbestandteil der Cadetschen rauchenden arsenikalischen Flüssigkeit, welche man bei der Destillation von Kaliumacetat mit arseniger Säure erhält (Bunsen). Die Kakodylverbindungen sind kenntlich an ihrem widerlichem Geruche, dem sie ihren Namen verdanken (κακώδης, stinkend). Das Auftreten dieses Geruchs kann man als empfindliche Reaktion auf Acetate einerseits, auf Arsentrioxyd andererseits benutzen.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf diese Verbindung erhält man das Kakodylchlorid $(CH_3)_2AsCl$, durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf dieses das Kakodylcyanid $(CH_3)_2AsCN$, diesem analog bildet sich ein Sulfid $[(CH_3)_2As]_2S$ etc. Reduktionsmittel führen das Oxyd in das oben erwähnte sogenannte freie Kakodyl, $As_2(CH_3)_4$ über.

Durch Oxydationsmittel bildet sich aus dem Kakodyloxyd eine der Dimethylphosphinsäure korrespondierende Verbindung, die Kakodylsäure $(CH_3)_2AsO \cdot OH$, über welche weiter unten näher berichtet wird.

Auf der Entstehung organischer Arsenverbindungen beruht auch der sogenannte biologische Arsennachweis. Fügt man kleine Mengen von arseniger Säure zu einem Nährboden, auf welchem eine Kultur von Penicillium brevicaule wächst, so nimmt man nach einiger Zeit einen intensiven knoblauchartigen Geruch war. Selbst äußerst kleine Arsenmengen sind so noch erkennbar, 0,01 mg Arsen sind noch mit Sicherheit nachzuweisen, die Grenze liegt bei ungefähr 0,001 mg. Da andere Elemente eine ähnliche Reaktion nicht geben und da die Reaktion auch bei unlöslichen Arsenver-

bindungen wie Realgar, Auripigment, Scheeleschen und Schweinfurter Grün stets auftritt, so ließ sich mit ihrer Hilfe eine wertvolle Methode zum Nachweis kleiner Arsenmengen in Tapeten etc. ausarbeiten (Abel und Butten-berg[39, 40]).

Halogenverbindungen. Das Arsen vereinigt sich mit den Halogenen direkt zu wohlcharakterisierten As^{III}-Verbindungen. Während Phosphor und Antimon auch recht stabile Pentahalogenide bilden, scheint die Neigung des Arsens, höhere Halogenverbindungen zu bilden, nur recht gering zu sein (s. S. 535).

Benutzt man die Bildungswärmen der Trihaloide des Arsens zur ersten Orientierung über die Stabilität dieser Verbindungen, so scheint die Affinität der Halogene zum As mit wachsendem Atomgewicht abzunehmen:

	$AsCl_3$ (flüss.)	$AsBr_3$ (fest)	AsJ_3 (fest)
Bildungsw.:	71,3	45,5	13,5

Die wichtigsten übrigen physikalischen Konstanten steigen fast durchgängig mit wachsendem Atomgewicht des Halogens:

	$AsFl_3$	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsJ_3
Dichte:	2,7 (fl.)	2,2 (fl.)	3,7 (fest)	4,4 (fest)
Sm.:	—8,3°	—18°	31°	146°
Sp.:	63°	130,2°	221°	ca. 400°

Nur das Fluorid fällt hinsichtlich seiner Dichte und seines Erstarrungspunktes aus der Reihe heraus.

Arsentrifluorid.[55]) Arsenfluorür entsteht bei der direkten Vereinigung der Elemente, leichter aber durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf arsenige Säure oder beim Erhitzen von arseniger Säure mit Kaliumfluoridfluorwasserstoff im Messingrohr. Erhitzen von Fluorsilber oder Fluorblei mit Arsenchlorid liefert ebenfalls Arsentrifluorid.

Am besten bedient man sich aber zur Darstellung der von Dumas bereits im Jahre 1826 verwendeten Methode, Erwärmen eines Gemisches von Fluorkalium und arseniger Säure mit einem Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure in einer Retorte, welche ebenso wie die Materialien absolut trocken sein muß. Das Reaktionsprodukt destilliert über und wird in einer gekühlten Vorlage aus Blei aufgefangen und dann aus einem Platinapparate rektifiziert.

Das Aufbewahren geschieht am besten in einer Platinflasche mit Platinstöpsel unter einer Glocke über Schwefelsäure.

Arsentrifluorid ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Ihre Dichte beträgt 2,73. Bei —8,3° geht sie in den festen Zustand über und bildet verfilzte, die Wärme schlecht leitende Kristalle.

Der Siedepunkt liegt unter einem Druck von 750 mm bei 63°.

Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit dient das Arsenfluorür als Ausgangsmaterial für eine große Reihe von Fluorverbindungen.

Mit den Chloriden des Phosphors setzt es sich nur zu Phosphortrifluorid bezw. Pentafluorid und Arsentrichlorid um. Mit Chlorsilicium entsteht Siliciumfluorid usf.

Glas wird namentlich in Gegenwart kleiner Wassermengen oder bei höherer Temperatur heftig angegriffen. Neben arseniger Säure bildet sich Siliciumfluorid. Nur Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff widerstehen der Einwirkung des Arsenfluorids.

Bringt man Arsenfluorür mit Schwefeltetrachlorid im Molekularverhältnis 2:1 in einem mit flüssiger Luft gekühlten Schießrohr zusammen, so bildet

sich eine gelbe, hygroskopische Masse von $2AsF_3 \cdot SCl_4$, welche sehr schnell Chlor abgibt (O. Ruff[56])).

Arsentrichlorid. Das Arsenchlorür ist bereits von Glauber im Jahre 1648 beschrieben worden, er erhielt es durch Einwirkung von Kochsalz und konzentrierter Schwefelsäure auf Arsentrioxyd.

Will man nach diesem Verfahren das Chlorür erhalten, so empfiehlt es sich, in eine Mischung von arseniger Säure (40 Teile) und konzentrierter Schwefelsäure (100 Teile) Stücke von geschmolzenem Chlornatrium einzutragen und die Masse in einer Retorte der Destillation zu unterwerfen.

Auch durch direktes Verbrennen von metallischem Arsen im Chlorstrom läßt sich das Trichlorid erhalten, das Verfahren ist völlig dem bei der Darstellung des Phosphortrichlorids gewöhnlich benutzten analog. Das überdestillierende Produkt enthält noch Chlor gelöst, von dem man es durch Rektifikation über etwas metallischem Arsen befreien kann.

Das reine Arsentrichlorid ist eine farblose ölige Flüssigkeit, welche bei 0° das spezifische Gewicht 2,205, bei 20° die Dichte 2,1668 besitzt. Bei —18° geht sie in den festen Zustand über und bildet weiße glänzende Kristallnadeln.

Die Flüssigkeit ist ziemlich flüchtig, der Siedepunkt liegt unter einem Drucke von 760 mm bei 130,2° (Thorpe [56a])). Die Dichte des farblosen Dampfes wurde zu 6,301 gefunden, der theoretische Wert beträgt 6,287. Ihre Dielektrizitätskonstante bei 20° hat den Wert 12,8 (Walden[41])).

Mit vielen organischen Lösungsmitteln, mit Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, mit flüchtigen und fetten Ölen ist die Verbindung mischbar. Sie vermag aber auch anorganische Stoffe wie Schwefel und Phosphor, ja sogar anorganische Salze aufzulösen wie Kaliumjodid, Rubidiumjodid, sowie Jodide des Tetramethyl- und Äthylammoniums und des Trimethylsulfiniums. Die verdünnten Lösungen sind violett, die konzentrierten gelb gefärbt. Von Schwermetallsalzen lieferte Quecksilberjodid und Antimonjodid farblose, Cobaltjodid eine violette, Eisenchlorid ein gelbe Lösung.

Schon das reine Lösungsmittel zeigt ein zwar geringes, aber doch deutliches elektrisches Leitungsvermögen. Die spezifische Leitfähigkeit hat eine untere Grenze von $\lambda = 0{,}00000124$. Dieser Autoionisation entspricht ein nicht unbeträchtliches Ionisationsvermögen für binäre Salze, wie die Jodide des Tetraäthylammonium- und des Trimethylsulfinjodids. Merkwürdigerweise werden Salze vom Typus des Cobaltjodids sowie starke Säuren, z. B. Tribromessigsäure, nicht in Ionen gespalten, ihre Anwesenheit bewirkt sogar eine Verkleinerung der Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels.

Die Äquivalentleitfähigkeiten bei 25° einiger Lösungen von binären Salzen in Arsentrichlorid in ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung zeigt die folgende Tabelle nach Waldens[42]) Beobachtungen.

Tetraäthylammoniumjodid $(C_2H_5)_4NJ$		Trimethylsulfinjodid $(CH_3)_3SJ$	
v in Litern	Λ	v	Λ
320	52,38	250	51,44
480	54,26	500	57,90
640	55,18	750	60,75
1280	58,40	1500	66,60

Die wäßrige Lösung des Arsentrichlorids enthält mit Sicherheit, trotzdem sie ihrer Hauptmenge nach in Arsentrioxyd und Salzsäure hydrolytisch gespalten ist, einige Arsenkationen, denn die Elektrolyse liefert, wie bereits A. C. Becquerel im Jahre 1848 fand, eine kathodische Abscheidung von Arsen. Die Leitfähigkeit gibt über die Konzentration dieser Ionen aber keinen Aufschluß, da sie gegen die der vorhandenen Salzsäure gänzlich zurücktritt (v. Zawidzki[43]).

Leitfähigkeit des Systems $HCl + As(OH)_3$ bei 25°

v	Λ_v [$HCl + As(OH)_3$]	Λ_v' [HCl]	$\Lambda_v' - \Lambda_v$
16	366,3	368,5	+2,2
32	374,2	375,3	+1,0
64	379,6	379,2	−0,6

Es besteht zwischen der Leitfähigkeit der Arsenchlorür- und der Chlorwasserstofflösung kein Unterschied.

Dafür kann man aber die Fähigkeit des Arsenchlorürs, Kationen zu bilden, deutlich an seinen Lösungen in Äthylacetessigester und in Nitrobenzol, bei denen eine Hydrolyse ausgeschlossen ist, und die dennoch eine kleine aber deutliche Leitfähigkeit erkennen lässen, nachweisen (L. Kahlenberg und A. Lincoln[44]).

Die Potentialdifferenz der Kette $Hg \mid Hg_2Cl_2$, 1nKCl | $^1/_3 AsCl_3 \mid As$ beträgt 0,010 Volt (B. Neumann[45]), das Potential des As in seiner Lösung also $\varepsilon_h = + 0,27$ Volt.

Die Bildungswärme des flüssigen Stoffes aus seinen Elementen beträgt nach Thomsen 713 Cal.[45a])

Die Flüssigkeit raucht an feuchter Luft, durch Wasser erfolgt eine Zerlegung des Trichlorids in Chlorwasserstoff und arsenige Säure. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn mit konzentrierter Salzsäure läßt sich Arsenchlorür unverändert destillieren. In wäßrigen Lösungen von Arsenchlorür liegt allem Anschein nach ein Gleichgewicht zwischen Arsenchlorür, arseniger Säure, Chlorwasserstoff und Wasser vor. Untersuchungen über die Verteilung des Arsentrichlorids zwischen der salzsauren Lösung bei verschiedenen Konzentrationsverhältnissen und indifferenten Lösungsmitteln würden darüber Auskunft geben. Wasserziehende Mittel begünstigen die Bildung des Chlorürs, aus einer Lösung von Arsentrioxyd in Salzsäure wird es durch konzentrierte Schwefelsäure zur Ausscheidung gebracht. Es wäre übrigens möglich, daß in der salzsauren Lösung eine komplexe Arsenchlorürchlorwasserstoffsäure enthalten ist.

Arsentrichlorid vermag nach Sloane[146]) beträchtliche Mengen von Jod zu lösen. Erhitzt man Jod mit $AsCl_3$ im geschlossenen Rohr, so löst es sich mit steigender Temperatur in wachsendem Maße unter Dunkelfärbung der Lösung auf. 100 Teile $AsCl_3$ lösen:

0°	15°	96°
8,42	11,88	36,89 Teile Jod.

Ammoniak wird von Arsenchlorür begierig aufgenommen. Es bildet sich ein Additionsprodukt in Form eines weißen festen Körpers, über dessen Zusammensetzung allerdings die Angaben noch schwanken. Folgende Formeln sind dafür angegeben worden $AsCl_3 \cdot 3NH_3$, $2AsCl_3 \cdot 7NH_3$ und endlich $AsCl_3 \cdot 4NH_3$ (Persoz[46]), Rose[47]), Besson[48]), Hugot[49])).

Arsenchlorid vermag auch mit Metallchloriden Verbindungen vom Typus $2AsCl_3 \cdot 3MeCl$ zu bilden.

Arsenwasserstoff reagiert mit dem Chlorür unter Bildung von Chlorwasserstoff und Arsen. Metalle zersetzen das Chlorür unter Entstehung von Metallchloriden und Arsen. Über basische Chloride s. S. 526.

Arsentribromid. Das Arsentribromür entsteht in ähnlicher Weise wie das Chlorür. Man kann es durch Verbrennen von Arsen in einem Strome von Bromgas erhalten, bequemer aber ist es, fein gepulvertes Arsen in eine Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff einzutragen. Die braune Lösung wird allmählich entfärbt. Durch alternierendes Eintragen von Brom und Arsen lassen sich beliebige Mengen des Bromürs darstellen. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs wird der Rückstand durch Destillation gereinigt. Das reine Arsenbromür ist ein weißer, fester Stoff, welcher schöne, farblose, spröde prismatische Kristalle bildet. Sie bestehen aus Säulen der Kombination $\infty P . \infty \breve{P}\infty . \infty \bar{P}\infty$, der Prismenwinkel beträgt ungefähr 190°. Die Dichte ist 3,66 bei 15°. Der feste Stoff besitzt die Dielektrizitätskonstante 3,33 bei 20°.[42a])

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 31° (Walden[42])). Zusätze, welche in der Schmelze löslich sind, drücken den Gefrierpunkt ziemlich kräftig herunter. Die molekulare Gefrierpunkterniedrigung hat nach Walden im Mittel den Wert $\varepsilon = 189$. In letzter Zeit ist das Arsentribromid ziemlich häufig als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen verwendet worden.

Das flüssige Arsenbromid siedet unter Atmosphärendruck bei 221°, seine Dielektrizitätskonstante hat bei 35° den Wert 8,33.[42a]) Die elektrische Leitfähigkeit ist von derselben Größenordnung wie die des gewöhnlichen Leitfähigkeitswassers, nämlich $1,53 \cdot 10^{-6}$ bei 33°.

Eine große Zahl von Stoffen löst sich in Arsenbromür auf. Leicht löslich sind Quecksilberjodid, Arsenjodid, Antimonchlorid und -jodid, Phosphoroxybromid, Zinntetrabromid, Zinntetrajodid und eine große Zahl organischer Stoffe aus den verschiedensten Gruppen. Schwer löslich sind Bromkalium, Tetramethylammoniumbromid, Rhodanammonium, Ferrichlorid und Aluminiumchlorid. So gut wie gar nicht lösen sich die Jodide des Kaliums, Rubidiums, Cobalts, Mangans und Cadmiums.

In ähnlicher Weise wie das Arsenchlorid, aber nicht so stark wie dieses, vermag das Tribromid gelöste Salze zu ionisieren. Die größte elektrische Leitfähigkeit zeigte sich beim Tetraäthylammoniumjodid, sehr schwach ionisiert sind die Jodide des Antimons und des Zinns, etwas besser das Eisenchlorid. Die Werte finden sich in der folgenden Tabelle. Die Messungen gelten für 33° (Walden).

	SbJ_3	SnJ_4	$FeCl_3$	$(C_2H_5)_4NJ$	
v	100	100	100	167	500
Λ	0,104	0,0969	0,325	14,6	19,4

Das Arsenbromür ist selbst ionisiert, wenn es in anderen Lösungsmitteln, z. B. in flüssigem Schwefeldioxyd, aufgelöst ist (Walden vergl. v. Zawidzki[43])).

Die Reaktion mit Wasser liefert Arsentrioxyd und Bromwasserstoff, der Vorgang ist umkehrbar wie bei dem Chlorür.

Mit Bromalkalien und vor allen Dingen mit Ammoniak bildet das Bromür additionelle Verbindungen. Leitet man trocknes Ammoniak in eine Auflösung von Arsenbromür in Benzol, so entstehen Additionsprodukte von

der Zusammensetzung $AsBr_3 \cdot 3NH_3$ oder $2AsBr_3 \cdot 7NH_3$. Analoge Produkte liefert auch die Einwirkung substituierter Ammoniake.

Die Bildungswärme des festen Bromürs aus seinen Elementen beträgt 45,5 Cal. Über basische Bromide s. S. 526.

Arsentrijodid. Das Arsentrijodid erhält man durch Zusammenschmelzen von Arsen und Jod im Verhältnis 1:3 oder wie das Bromür durch Behandeln von Jodlösungen mit fein gepulvertem Arsen oder Arsensulfür.[51, 52, 53] Weitere Reaktionen, welche zur Entstehung des Trijodids führen, sind die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Jodlösungen und weiter die von Jodwasserstoff auf Arsenchlorür. Bei dem letzten Prozeß entwickelt sich Chlorwasserstoff, und das Jodid scheidet sich in Kristallen ab.

Das durch Zusammenschmelzen der Elemente erhaltene Produkt ist eine rotbraune Masse von kristallinischem Bruch. Durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln erhält man schöne rote glänzende Kristalle, welche dem hexagonalen System angehören. Das spezifische Gewicht beträgt 4,39.

Bei 146° schmilzt[54a]) die Substanz und geht in Dampf bei ca. 400° über[54b]), welcher gelbe Farbe besitzt. Die Dichte des Dampfes ist angenähert die normale. Anstatt des theoretischen Wertes 15,795 wurde gefunden 16,1. Die Dielektrizitätskonstante der festen Substanz beträgt bei 18° 5,38, die der flüssigen bei ca. 150° 7,0.[42a])

Es löst sich in Wasser auf und läßt sich unverändert aus diesem Lösungsmittel umkristallisieren, auch soll es sich mit Wasserdämpfen ähnlich wie das Chlorür verflüchtigen (Wallace[54])). In der wäßrigen Lösung ist aller Wahrscheinlichkeit eine fast völlige Hydrolyse in Arsentrioxyd und Jodwasserstoffsäure eingetreten, wenigstens spricht dafür der Umstand, daß die Leitfähigkeit einer Jodidlösung von der einer äquivalenten Jodwasserstofflösung kaum verschieden ist, wie die Tabelle mit den Messungen v. Zawidzkis[43]) zeigt:

Äquivalentfähigkeit von $^1/_3$ AsJ_3. Temp. = 25°.

v	Λ_v	Λ_{vHJ}	$\Lambda_{vHJ} - \Lambda_v$
2	322,0	341,6	19,6
4	345,3	353,4	8,1
8	357,3	360,7	3,4
16	364,3	367,0	2,7
32	370,4	372,1	1,7
64	375,6	377,0	1,4
128	379,1	379,7	0,6

Eine sehr kleine Menge des Jodürs allerdings scheint in Jod- und Arsenionen elektrolytisch zerfallen zu sein, denn die Elektrolyse liefert als Produkt an der Kathode metallisches Arsen. Die Konzentration der Arsenkationen ist aber etwas kleiner als in den Arsenchlorürlösungen, denn das Potential des metallischen Arsens gegen eine Jodürlösung ist um etwa 0,01 Volt negativer als das gegen eine Chlorürlösung, nämlich $\varepsilon_{h_{AsJ_3}} = 0{,}26$ Volt (v. Zawidzki) gegen $\varepsilon_{h_{AsCl_3}} = 0{,}27$ Volt (B. Neumann[45])).

Bei geringem Wasserzusatz zu dem Jodür soll sich eine Verbindung von der Zusammensetzung $2AsOJ \cdot 3As_2O_3 \cdot 12H_2O$ bilden.

Das Arsenjodür bildet mehrere Additionsverbindungen, so entstehen z. B. durch Absorption von Ammoniak die beiden Stoffe $AsJ_3 \cdot 4NH_3$ von weißer, und $AsJ_3 \cdot 12NH_3$ von gelber Färbung. Doppelverbindungen mit Alkalijodiden existieren ebenfalls, sind aber sehr unbeständig.

Die Bildungswärme des Jodids aus den Elementen beträgt 13,5 Cal.

Arsentrioxyd, As_2O_3. Mit dem Arsentrioxyd sind bereits die Chemiker des Mittelalters bekannt gewesen, Geber hat es beim Verbrennen von Auripigment erhalten. Basilius Valentinus beschreibt die arsenige Säure unter dem Namen Hüttenrauch.

Arsentrioxyd findet sich natürlich vorkommend als Arsenolith oder Arsenblüte, als ein in regulären Oktaedern kristallisierendes Mineral. Ein anderes Arsentrioxydmineral beobachtete Claudet in San Domingo in Portugal; die Kristalle sind monoklin, man bezeichnet diese Form als Claudetit. Die Mengen des natürlich vorkommenden Arsentrioxyds sind nur beschränkte.

Im großen wird die Verbindung dargestellt in den Hüttenwerken, welche sich mit der Verarbeitung arsenhaltiger Erze beschäftigen. Es entsteht beim Abrösten vor allem des Arsenkieses und der Kobaltspeisen, welche zur Smaltefabrikation benutzt werden. Die entweichenden Dämpfe werden in langen Kanälen oder in turmartigen Apparaten, sogenannten Gifttürmen, kondensiert. Das Kondensationsprodukt, der Flugstaub, ist meist sehr reich an Arsentrioxyd, muß aber in einigen Fällen nochmals einen Reinigungsprozeß durchmachen.

Zur Raffination sublimiert man das rohe Produkt unter Zusatz von etwas Kaliumcarbonat aus eisernen Kesseln. Durch größere oder kleinere Geschwindigkeit der Abkühlung kann man die beiden Handelssorten, das pulvrige oder das glasige Oxyd, gewinnen.

Arsentrioxyd tritt in drei verschiedenen Modifikationen auf, einer amorphen und zwei kristallisierten.

Die bei der Sublimation durch langsame Abkühlung erhaltene glasartige Masse ist amorph. Sie bildet farblose Stücke von muschligem Bruch. Ihr spezifisches Gewicht beträgt 3,71 (Clark)). Ihre spez. Wärme zwischen 13° und 97° hat den Wert 0,12764 (Regnault[60])). Die Angaben über die Löslichkeit in Wasser (Winkler[58]), Clark[57])) weichen sehr stark voneinander ab, da unter Wasser ziemlich schnell eine Umwandlung der amorphen Form in die kristallisierte stattfindet. Nach den Untersuchungen von Winkler[58]) lösen 100 Teile Wasser von mittlerer Temperatur ungefähr 3,7 Teile amorphes As_2O_3.

Die amorphe Modifikation ist die am wenigsten beständige; in Gegenwart kleiner Feuchtigkeitsmengen trübt sie sich und überzieht sich allmählich mit einer porzellanartigen Schicht, welche aus kleinen oktaedrischen Kriställchen besteht. Will man die glasartige durchsichtige Form unverändert aufbewahren, so muß man sie vor Feuchtigkeit schützen und am besten in trockne Glasröhren einschmelzen. Es genügen schon sehr kleine Feuchtigkeitsmengen, um die Umwandlung herbeizuführen, so vermag z. B. Luft, welche mit Chlorcalcium getrocknet ist, die Umwandlung nicht hintanzuhalten.

Auch beim Aufbewahren unter Alkohol und unter Äther tritt die geschilderte Veränderung ein, Schwefelkohlenstoff verwandelt das glasige Arsentrioxyd in eine trübe, mürbe Substanz von blaßrötlicher Färbung, deren kristallinische Beschaffenheit aber nicht mit Sicherheit festzustellen war.

Aus der regulär in Oktaedern kristallisierenden Modifikation besteht auch die natürlich vorkommende Arsenikblüte. Beim raschen Abkühlen des Arsenikdampfes erhält man ein Pulver, welches aus kleinen Kristallkörnchen zusammengesetzt ist. Schöne große und wohlausgebildete glänzende Oktaeder bilden sich beim Verdunsten einer salzsauren Lösung von Arsenigsäurean-

hydrid. Auch beim längeren Stehen einer alkalischen Lösung kann man schöne Oktaeder erzielen.

Die Angaben über die Dichte der kristallisierten Form schwanken sehr, da die Wägungen meist in Wasser ausgeführt sind und die Lösungsvorgänge die Richtigkeit der Messungen stark beeinträchtigen. Das spez. Gewicht ist aber jedenfalls kleiner als das der amorphen Form. Bei Wägungen unter Petroleum fand Cl. Winkler[58]) die Dichte 3,6461 bei 12,5°. Der Ausdehnungskoeffizient ist 0,00012378.

Die spezifische Wärme beträgt 0,12764 zwischen den Temperaturen 13 und 97°.[60]) Nach Thomsen beträgt die Bildungswärme (As_2O_3) des festen Arsentrioxyds 154,7 Cal, während sie für die wäßrige Lösung zu 147,1 gefunden wurde.[72a]) Demnach ist die Lösungswärme —7,6 Cal.

Der Übergang aus dem amorphen in den kristallisierten Zustand erfolgt unter Wärmeentbindung und zwar werden bei der Umwandlung von einem Grammolekül As_4O_6 5,337 Cal in Freiheit gesetzt (Favre[147])).

Die Löslichkeit des Arseniks in Wasser ist sehr gering und da die glasige Modifikation freiwillig in die oktaedrische übergeht, so muß die letztere die geringste Löslichkeit zeigen. Die Messung der Löslichkeit wird sehr erschwert durch die Langsamkeit, mit der sich das Gleichgewicht mit der Lösung einstellt. Für die kristallisierte Modifikation sind die Werte von Bruner und Tolloczko[62]) ermittelt worden. Nach 15 bis 18 Stunden ist bei einer Menge von 60 bis 100 g Arsenik, die mit einem Liter Wasser andauernd kräftig gerührt werden, der Endzustand erreicht.

Löslichkeit des oktaedrischen Arseniks in Wasser.

Temp.	C. Löslichkeit im Liter	V. Anzahl der Kubikzentimeter, in denen ein Grammäquivalent im Sättigungszustand gelöst ist.	$\frac{dC}{dt}$
2°	12,006 g	16492 cm³	
15°	16,566 g	11952	0,3508 g
25°	20,384 g	9713	0,3818 g
39,8°	29,302 g	6757	0,6025 g
Siedepunkt	>60 g	—	

Die Werte stimmen mit dem von Cl. Winkler (1000 Teile Wasser lösen bei Zimmertemperatur 17 Teile Arsenik) überein.

Die Löslichkeit ist also tatsächlich kleiner als die der amorphen Form (37 g in 1 l). Mit der Löslichkeitsdifferenz der beiden Formen im engsten Zusammenhange steht die merkwürdige Erscheinung, daß amorphes Arsentrioxyd eine Goldchloridlösung reduziert und sich mit abgeschiedenem Gold bedeckt, während kristallisiertes nicht reagiert (Retgers[5])). Ebenso soll Jod nur durch amorphes Trioxyd reduziert werden (Brame[69])). Offenbar reicht die Konzentration über dem oktaedrischen Oxyd nicht aus, um die Reduktion in kurzer Zeit herbeizuführen bezw. die Auflösung der oktaedrischen Form erfolgt viel langsamer als die der amorphen.

Aus der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur haben Bruner und Tolloczko die molekulare Lösungswärme mit Hilfe der van't Hoffschen Gleichung berechnet. Sie ergibt sich darnach zu 3,740 Cal. Der Ver-

gleich mit dem von Thomsen für das Grammolekül As_2O_3 direkt beobachteten Werte von 7,580 Cal ergibt, daß dieses Molekül bei der Auflösung in Wasser, offenbar unter Hydratation, in ein Molekül mit nur einem Arsenatom übergeht, indem die berechnete Lösungswärme nur die Hälfte der direkt beobachteten ist. In der wäßrigen Lösung haben wir also irgendein Hydrat der arsenigen Säure vor uns, der Auflösungsvorgang geht Hand in Hand mit einem Hydratationsvorgang.

Die Auflösungsgeschwindigkeit ist von mehreren Seiten untersucht worden (Bruner u. Tolloczko[62]), Drucker[63]), Brunner[64])). Es wurde festzustellen versucht, ob die Geschwindigkeit der Auflösung lediglich als ein Diffusionsvorgang anzusehen ist oder ob auch der chemische Vorgang der Hydratation seinen Einfluß äußert. Wie bei den meisten Hydratationsvorgängen vergrößern kleine Säuremengen die Auflösungsgeschwindigkeit beträchtlich, auch wenn sie einen Einfluß auf die Löslichkeit nicht auszuüben vermögen; die Wasserstoffionen wirken als Katalysatoren selbst noch bei ein Tausendstel normal Säure (Drucker). Noch stärker wie die Wasserstoffionen beschleunigen die Hydroxylionen den Vorgang.

Ein sekundärer Einfluß der Säureanionen scheint, wenigstens bei etwas erhöhten Säurekonzentrationen, vorhanden zu sein, es würde das auf eine Neigung zur Komplexbildung schließen lassen.

Sowohl bei den Wasserstoff- als den Hydroxylionen ist die Geschwindigkeit des Auflösungsprozesses der Quadratwurzel aus der Konzentration der Ionen proportional. Bei konstanter Katalysatorkonzentration ist die Auflösungsgeschwindigkeit bis nahe an den Sättigungspunkt heran von der Konzentration des bereits in Lösung befindlichen Arsentrioxyds unabhängig, die Auflösung des Arsentrioxyds folgt also nicht der Noyes-Whitneyschen Formel

$$\frac{dC}{dt} = k(C_1 - C),$$

in der C_1 die Konzentration der gesättigten, C die der jeweiligen Lösung bedeutet (Drucker).

Als einen Diffusionsvorgang kann man die Auflösung des Arsentrioxyds nicht ansehen; aus den Beobachtungen, namentlich auch aus denen über den Einfluß des Rührens schließt Brunner, daß die Hydratation in einer dünnen Schicht an der Grenzfläche zwischen dem festen Stoff und der Lösung stattfinde, die kleiner als die beim Rühren anhaftende Schicht ist, und daß die Geschwindigkeit dieser Hydratation maßgebend für die Kinetik des Vorgangs sei.

Kristallumineszenz.[65]) Bei der Abscheidung der Kristalle, namentlich aus salzsauren Lösungen, beobachtet man im dunkeln Raum ein deutliches Lumineszieren. Diese Erscheinung soll nach Guinchant[66, 67]) allen Modifikationen des Arsentrioxyds eigen sein und wesentlich von der Konzentration der Salzsäure abhängen. Sie wird von ihm und von Gernez[68]) auf Tribolumineszenz zurückgeführt, welche auftritt, wenn zwei Kristalle aneinanderstoßen und dadurch brechen. Das Spektrum der Leuchterscheinung ist ein vollständiges und besitzt im Gelb und Grün ein Maximum der Helligkeit. Das Lumineszenzlicht hat intensive photochemische Wirkungen.

Polymorphie. Außer der oktaedrischen Form besteht noch eine zweite im monoklinen System mit rhombischem Habitus kristallisierende. Sie findet sich natürlich als Claudetit, ist aber auch des öfteren in den Arsenikkondensationsanlagen der Hüttenwerke beobachtet worden. Sie soll sich nach

Pasteur[70]) bilden, wenn man Lösungen von Arsenik in Kalilauge langsam an der Luft verdunsten bezw. Kohlensäure anziehen läßt. Dieses Verfahren scheint aber nur selten die monokline Modifikation zu liefern, meist erhält man die reguläre; es ist jedenfalls notwendig, die Kristallisation sorgfältig gegen Keime der oktaedrischen Form zu schützen.

Die monokline Form besitzt eine höhere Dichte als die beiden anderen, nämlich 4,00.[70a]) Sie scheint in bezug auf ihre freie Bildungsenergie zwischen der amorphen und der regulären Modifikation zu stehen, im Vergleich zu der regulären ist sie bei gewöhnlichen Temperaturen metastabil. Ob dieses Verhältnis für alle Temperaturen gilt, ob die dimorphen Formen monotrop sind oder ob ein Umwandlungspunkt existiert und die Dimorphie als Exantiotropie anzusehen ist, kann auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials noch nicht entschieden werden.

Die Umwandlungswärme der amorphen in die monokline Form ist kleiner als die in die reguläre; letztere beträgt nur 2,52 Cal.[71])

Bei höheren Temperaturen geht das Arsentrioxyd aus allen festen Formen direkt in den Gaszustand über, eine Flüssigkeit kann man nur bei Anwendung von erhöhtem Druck beobachten. Beim Abkühlen erstarrt sie dann amorph.

Der Dampf des Arsenigsäureanhydrids ist farblos und geruchlos. Seine Dichte ist bei 1560° 13,80. Daraus geht hervor, daß das Molekulargewicht der Formel As_4O_6 entspricht. Bei noch höheren Temperaturen zerfallen diese Moleküle in einfachere, bei 1800° soll der Dampf aus lauter As_2O_3-Molekülen bestehen. Auch in Nitrobenzollösung bildet das Arsentrioxyd das Molekül As_4O_6, wie die Messung der Siedepunktserhöhung zeigt.[92])

Chemisches Verhalten. Die Verbindung läßt sich leicht ihres Sauerstoffs berauben. Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Kohle und Wasserstoff, bei höheren Temperaturen wird Arsen in Freiheit gesetzt. Man kann dieses Verhalten als ein scharfes Reagens auf Arsentrioxyd benutzen. Die Probe wird gewöhnlich so ausgeführt, daß man ein Glasröhrchen zu einer Spitze auszieht und in sie hinein das Trioxydkörnchen, darüber ein Kohlesplitterchen bringt. Wird das letztere zum Glühen erhitzt und der Arsentrioxyddampf darüber geleitet, so schlägt sich an den kühleren Stellen ein glänzender Ring von metallischem Arsen nieder. Auch mit Hilfe von Metallen läßt sich die Reduktion ausführen, als Reaktionsprodukte bilden sich neben den Metalloxyden meist Arsenide.

Aus Lösungen von arseniger Säure scheiden phosphorige Säure und eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorür ebenfalls Arsen als braunen, flockigen Niederschlag ab. Mit Wasserstoff in statu nascendi geht die Reaktion gewöhnlich weiter und führt zur Bildung von Arsenwasserstoff.

Andererseits ist das Trioxyd ein Reduktionsmittel; aus Lösungen von Goldchlorid z. B. vermag es das Metall abzuscheiden. Salpetersäure wird in niedere Oxyde des Stickstoffs, vor allen Dingen in N_2O_3 übergeführt. Dabei entsteht Arsensäure.

Bei der Auflösung in Salzsäure geht ein Teil des Oxyds in das Chlorid über, die dabei auftretenden Gleichgewichtsverhältnisse sind beim Arsenchlorür besprochen worden.

Durch Chlor wird bei höherer Temperatur der Sauerstoff verdrängt und Arsenchlorür gebildet.

Eigentümlich ist auch die Reaktion mit Phosphorchlorür, welche bei 110°

merklich wird und bei 130° mit ziemlich großer Geschwindigkeit verläuft. Sie erfolgt nach der Gleichung

$$5As_2O_3 + 6PCl_3 = 4As + 6AsCl_3 + 3P_2O_5.$$

Komplexverbindungen des Arsentrioxyds. Das Arsentrioxyd bildet mit einer großen Reihe von Salzen Molekularverbindungen (Rüdorff[73]).

$$As_4O_6 \cdot KCl,\ As_4O_6 \cdot KBr,\ As_4O_6 \cdot KJ,$$
$$As_4O_6 \cdot NaBr,\ As_4O_6 \cdot NaJ.$$

Auch Schwefeltrioxyd scheint Arsenigsäureanhydrid zu addieren; es werden mehrere durch Wasser leicht zersetzbare Verbindungen in der Literatur aufgezählt, z. B. $As_4O_6 \cdot 8SO_3$ (Schultz-Sellack[74]).

Auch mit Arsenpentoxyd bestehen nach Joly[75]) Additionsprodukte:

$$As_4O_6 \cdot 2As_2O_5 \cdot 2H_2O; \quad As_4O_6 \cdot As_2O_5 \cdot H_2O.$$
$$3As_4O_6 \cdot 4As_2O_5 \cdot 2H_2O;$$

Verwendung: Das Arsentrioxyd ist ein sehr starkes Gift. Schon 0,06 g sind imstande, einen Menschen zu töten. Merkwürdigerweise kann sich der Organismus allmählich an die so äußerst giftige Substanz gewöhnen. Es gibt Arsenikesser, welche das Vierfache der tödlichen Dosis ohne Nachteil für ihre Gesundheit vertragen. Im Gegenteil, die Bergbewohner in Tirol und Steiermark, welche dem Genusse des Arseniks huldigen, behaupten, die Anstrengungen des Bergsteigens besser überwinden zu können als die anderen und zum Tragen schwerer Lasten befähigt zu sein. Das Aussehen dieser Leute ist ein gutes und blühendes. Bei Entziehung des Genußmittels allerdings soll ein ziemlich rascher Verfall eintreten.

Auch in der Medizin werden Arsenikpräparate verwendet und eine Reihe kosmetischer Mittel, welche die Anlagerung von Fett begünstigen sollen, enthalten als wirksames Agens Arsenik, vor ihrem Gebrauch ist aber zu warnen, da sie nicht ungiftig sind.

Das fabrikmäßig dargestellte Arsenik findet mancherlei Verwendung. Außer zur Vertilgung schädlicher Tiere dient es zur Herstellung einiger Malerfarben, z. B. des Schweinfurter Grüns. Man benutzt es auch als Reduktionsmittel und in der Glasfabrikation zur Läuterung der Glasflüsse.

Arsenige Säure. Die wäßrige Lösung des Arsentrioxyds enthält eine schwache Säure, welche man als arsenige Säure bezeichnet. Über ihre Konstitution liegt eine beträchtliche Literatur vor. Von Bloxam[77]) wurde sie als das normale Orthohydrat $As(OH)_3$ angesehen. Seine Auffassung wurde gestützt und zur allgemeinen Geltung gebracht durch die Versuche von Crafts[78]), der durch die Einwirkung von Alkyljodiden auf Silberarsenit normale Ester von der Zusammensetzung $As(OCH_3)_3$, $As(OC_2H_5)_3$ usw. erhielt.

Aus der Leitfähigkeit der Alkaliarsenite und ihrer Abhängigkeit von der Verdünnung zog dann allerdings Walden[79]) den Schluß, daß die Säure als eine Dimetaarsenigsäure aufzufassen sei, etwa von der Formel $H_2As_2O_4$. Da Walden auf die Hydrolyse der Salze keine Rücksicht genommen hat, so sind indes seine Folgerungen nicht stichhaltig.

Alle späteren Untersuchungen haben ergeben, daß in der arsenigen Säure, wenigstens der Hauptmenge nach, nur ein einziges Arsenatom enthalten ist. Es folgt das aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit des Arsentrioxyds und der daraus berechneten Lösungswärme (Bruner und Tolloczko[62]), vgl. Arsentrioxyd S. 516) und es folgt das aus den verschiedenen Molekulargewichtsbestimmungen des Arsentrioxyds in wäßriger Lösung, welche von Raoult[80]) auf kryoskopischem, von H. Biltz[81]) und von v. Zawidzki[43])

auf ebullioskopischem Wege gewonnen sind. Die gefundenen Werte für das Molekulargewicht liegen zwischen den Grenzen 100 und 133.

Daß die Säure sehr schwach ist, geht erstens aus ihrer geringen Einwirkung auf Lackmus und weiter aus ihrer geringen Leitfähigkeit hervor (v. Zawidzki[43]).

Molekulare Leitfähigkeit von H_3AsO_3 bei 25°.

v	16	32	64	128	256	512	1024
Λ	0,23	0,32	0,43	0,64	1,02	1,55	2,25
$k \cdot 10^9$	22	21	19	21	(27)	(30)	(32)

Die Säure ist außerordentlich wenig ionisiert. Ihre Dissoziationskonstante (als einbasische Säure) beträgt im Mittel $k = 21 \cdot 10^{-9}$. In ihrer Dissoziation steht die arsenige Säure der Borsäure ($2,3 \cdot 10^{-9}$) sehr nahe; sie ist auf jeden Fall schwächer als Schwefelwasserstoff. Die Dissoziationskonstante ist aus den eben angegebenen molekularen Leitfähigkeiten der freien Säure und denen des Natriumsalzes NaH_2AsO_3 berechnet worden. Um die Hydrolyse dieses Salzes, welche die Resultate fehlerhaft beeinflussen kann, möglichst herabzudrücken, sind die Leitfähigkeitsbestimmungen in Gegenwart eines Überschusses von allerdings sehr verdünnter freier arseniger Säure ausgeführt worden (v. Zawidzki[43]):

Molekülare Leitfähigkeit des NaH_2AsO_3 bei 25° in Gegenwart von $\frac{1}{32}$ normal arseniger Säure.

Verdünnung v	$\Lambda_{corr.}$	Λ_0	Konz. der Säure / Konz. des Salzes	Färbung mit Phenolphtalein
32	68,7	82,7	1	stark
64	71,7	82,7	2	stark
128	74,7	82,4	4	schwächer
256	76,3	82,3	8	schwächer
512	80,7	(84,7)	16	sehr schwach
1024	85,3	(88,3)	32	sehr schwach

Aus der molekularen Leitfähigkeit $\Lambda_0 = 82,7$ (aus den Werten von $\Lambda_{corr.}$ nach Bredig durch Extrapolation berechnet) folgt die Wanderungsgeschwindigkeit des Arsenitions zu 43,5 und die Grenzleitfähigkeit der arsenigen Säure $\Lambda_0 = 368,5$. Aus dieser Zahl und den Daten für Λ der arsenigen Säure läßt sich die oben angegebene Dissoziationskonstante ableiten.

Daß arsenige Säure als einbasische Säure fungiert, geht aus den Differenzen in der molekularen Leitfähigkeit aufeinanderfolgender Verdünnungen $d = \Lambda_{2n} - \Lambda_n$ des Natriumarsenits hervor. In der folgenden Tabelle sind deren Unterschiede mit denen bei Natriumsalzen ein- und zweibasischer Säuren zusammengestellt (v. Zawidzki):

d	NaH_2AsO_3	Einbas. Säure	Zweibas. Säure
$\Lambda_{64} - \Lambda_{32}$	3	3	5
$\Lambda_{128} - \Lambda_{64}$	3	3	5
$\Lambda_{256} - \Lambda_{128}$	2	2	4

Zu demselben Schlusse führen auch die Studien von Miolati und Mascetti[82]), welche die Abnahme der Leitfähigkeit von Natronlauge bei allmählicher Neutralisation derselben mit arseniger Säure untersuchten. Die

Leitfähigkeit nimmt stetig ab, bis das Verhältnis $H_3AsO_3 \cdot NaOH = 1:1$ erreicht ist, darüber hinaus folgt zwar ebenfalls noch eine geringe Abnahme, welche aber durch das Zurückgehen der Hydrolyse infolge des Säureüberschusses erklärt werden kann.

Auch die Neutralisationswärmen sprechen nach Thomsens[86]) Untersuchungen für eine einbasische Säure, denn die größte Wärmetönung entspricht der Bildung eines Mononatriumarsenits. Zwar steigert sich die Wärmetönung bei einem größeren Überschuß, aber auch dafür gibt die Zurückdrängung der Hydrolyse durch den Basenüberschuß eine genügende Erklärung. Neutralisationswärmen:

Mol As_2O_3	1	1	1	1
Mol NaOH	1	2	4	6
Cal	73,0	137,8	150,7	155,8.

Was die Formel der arsenigen Säure anbetrifft, so kann man auf Grund des bisherigen Untersuchungsmaterials eine Entscheidung zwischen den beiden Hydratformeln H_3AsO_3 und $HAsO_2$ nicht treffen, mit beiden läßt sich das angegebene Tatsachenmaterial in Einklang bringen. Die Ionisation kann also entweder in dem Sinne

$$HAsO_2 \rightleftarrows H^{\cdot} + AsO_2' \text{ oder } H_3AsO_3 \rightleftarrows H_2AsO_3' + H^{\cdot}$$

erfolgen.

Komplexe Arsenitionen. In den Arsenitlösungen sind außer Monoarsenitionen komplexe Diarsenitionen und vielleicht auch noch höhere Komplexe vorhanden, wie Fr. Auerbach[87]) nachgewiesen hat. In der Lösung der freien Säure dagegen ist die Komplexbildung unmerklich, da hier zu wenig Monoarsenitionen durch Ionisation gebildet werden.

Die Feststellung der Komplexe gelang Auerbach dadurch, daß er in Arsenitlösungen mit überschüssiger Säure einerseits die freie Säure und andererseits das Verhältnis der gebundenen Säure zum vorhandenen Natrium

Komplexbildung in Arsenitlösungen (25°) [Auerbach].

a	A—a	Na	$\frac{A-a}{Na}$	a'	a_2'	Ka
0,1982	0,0733	0,0484	**1,51**	0,0235	0,0249	0,19 ± 0,04
0,1475	0,1206	0,0880	**1,37**	0,0554	0,0326	0,25 ± 0,03
0,2329	0,0350	0,0257	**1,36**	0,0164	0,0093	(0,41 ± 0,23)
0,1336	0,0531	0,0411	**1,29**	0,0291	0,0120	0,32 ± 0,06
0,1528	0,0355	0,0275	**1,29**	0,0195	0,0080	(0,37 ± 0,09)
0,1194	0,0706	0,0566	**1,25**	0,0425	0,0140	0,36 ± 0,04
0,0858	0,1792	0,1484	**1,21**	0,1176	0,0308	0,33 ± 0,06
0,0920	0,1711	0,1409	**1,21**	0,1107	0,0302	0,34 ± 0,03
0,0989	0,0953	0,0789	**1,21**	0,0625	0,0164	0,38 ± 0,04
0,0989	0,0616	0,0512	**1,20**	0,0407	0,0104	0,39 ± 0,04
0,1002	0,0296	0,0250	**1,18**	0,0204	0,0046	(0,44 ± 0,17)
0,0807	0,0734	0,0642	**1,14**	0,0550	0,0092	0,48 ± 0,09
0,0583	0,1416	0,1254	**1,13**	0,1092	0,0162	0,39 ± 0,04
0,0668	0,0385	0,0345	**1,12**	0,0305	0,0040	(0,51 ± 0,14)
0,0631	0,0803	0,0721	**1,11**	0,0639	0,0082	0,48 ± 0,05
0,0585	0,0530	0,0490	**1,08**	0,0450	0,0040	(0,66 ± 0,15)
0,0295	0,2239	0,2145	**1,04**	0,2051	0,0094	(0,64 ± 0,14)
0,0310	0,0988	0,0950	**1,03**	0,0912	0,0038	(0,74 ± 0,23)

ermittelte. Dieses Verhältnis würde den Wert 1 haben, wenn Komplexe nicht anwesend wären. Die Bestimmung der freien Säure wurde ermöglicht durch Verteilung gegen Amylalkohol. Das Verteilungsverhältnis der arsenigen Säure $c_{Wasser} : c_{Amylalkohol}$ hat bei 25°. den Wert 5,47. Bezeichnet man mit a die Konzentration der freien, mit A—a die der an Natrium gebundenen Säure und mit Na die der Natriumionen, so gibt $\frac{A-a}{Na}$ ein Maß für die Komplexität der Arsenitionen.

Die Versuchsergebnisse sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Man kann sich die Komplexbildung so vorstellen, daß an das Ion der arsenigen Säure, das wir der Einfachheit halber als AsO_2' annehmen wollen, ein Molekül nichtdissoziierter Säure $HAsO_2$ als Neutralteil angelagert wird. Es besteht dann das Gleichgewicht

$$AsO_2Na + AsO_2H \rightleftarrows HAs_2O_4Na$$
$$\text{bezw. } AsO_2' + AsO_2H \rightleftarrows HAs_2O_4'.$$

Bezeichnet man die Konzentration der nichtdissoziierten Säure mit a, die der AsO_2'-Ionen mit a', die der HAs_2O_4'-Ionen mit a_2', ist die Komplexzerfallskonstante:

$$K_a = \frac{a' \cdot a}{a_2'}.$$

Zwischen a', a_2' und A—a bestehen nun die Beziehungen:

$$a' + a_2' = Na$$
$$a' + 2a_2' = A-a;$$

hieraus folgt

$$a_2' = A-a-Na$$
$$a' = 2Na-(A-a)$$

und

$$K_a = a \cdot \frac{2Na-(A-a)}{A-a-Na}.$$

Der Mittelwert für die Komplexzerfallskonstante beträgt 0,344. Der Wert selbst aber ist nicht konstant, er wächst vielmehr mit dem Fallen des Quotienten $\frac{A-a}{Na}$; daraus muß man den Schluß ziehen, daß auch noch höhere Komplexe an dem Gleichgewicht beteiligt sind.

Über die komplexe diarsenige Säure läßt sich ebenfalls einiges aussagen. Bezeichnet man ihre elektrolytische Dissoziationskonstante mit k_q, ihre Komplexzerfallskonstante mit K_s, so gelten folgende Gleichungen:

1. $c_{H^\cdot} \cdot c_{HAs_2O_4'} = k_q \cdot c_{H_2As_2O_4}$,	3. $c^2_{HAsO_2} = K_s \cdot c_{H_2As_2O_4}$,
2. $c_{H^\cdot} \cdot c_{AsO_2'} = k_a \cdot c_{HAsO_2}$,	4. $c_{AsO_2'} \cdot c_{HAsO_2} = K_a \cdot c_{HAs_2O_4'}$.

Aus ihnen folgt

$$\frac{k_q}{k_a} = \frac{K_s}{K_a},$$

d. h. die elektrolytische Dissoziationskonstante der komplexen Säure verhält sich zu der der einfachen Säure wie die Komplexzerfallskonstante der undissoziierten Säure zu der ihres Anions.

In der Lösung der freien Säure ist, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen usw. hervorgeht, die Menge der komplexen Säure verschwindend klein, also K_s sehr groß, jedenfalls viel größer als K_a. Daraus folgt

$$\frac{K_s}{K_a} > 1 \text{ und } k_q > k_a.$$

Es ist also die komplexe Säure stärker und zwar in unserem Falle erheblich stärker als die einfache; aus diesem Grunde bilden sich auch trotz der sehr geringen aktiven Masse der komplexen Säure bei der Neutralisation erhebliche Mengen ihres Natriumsalzes.

Daß die komplexe arsenige Säure stärker saure Eigenschaften besitzt als die einfache, stimmt gut überein mit den Anschauungen von Abegg und Bodländer, nach denen die Elektroaffinität eines komplexen Ions stets größer ist als die des Einzelions.

Auch die komplexen Säuren, welche arsenige Säure und Mannit miteinander bilden, sind stärker-sauer als die einfache Säure (Auerbach[84]). Dasselbe dürfte auch gelten für die durch Vereinigung der arsenigen Säure mit Metallkationen entstehenden, allerdings im freien Zustande nicht beständigen komplexen Säuren. Es ist eine bekannte Tatsache, daß eine verdünnte kalte Kupfersalzlösung durch eine alkalische Arsenitlösung nicht gefällt wird, daß sich vielmehr eine der Fehlingschen Lösung analoge tiefblaue Lösung bildet, in der Salze einer cupriarsenigen Säure enthalten sind. In ihnen ist das Kupfer Bestandteil des Anions geworden, vielleicht wird ihre Zusammensetzung durch eine Formel wie $Na_4[Cu(AsO_2)_6]$ oder $Na_2[Cu(AsO_2)_4]$ zum Ausdruck zu bringen sein. Auch mit Kadmium- und Silbersalzen treten Arsenite zu ähnlichen Komplexen zusammen.

Arsenite. Die Salze der arsenigen Säure führen den Namen Arsenite. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. Ein einziges von ihnen konnte kristallisiert erhalten werden, ein saures Kaliumsalz, das von Pasteur[85]) dargestellt wurde, indem er die wäßrige Lösung mit Alkohol überschichtete. Es hat die Zusammensetzung $KHAs_2O_4$ und kann mit großer Wahrscheinlichkeit als Salz der komplexen diarsenigen Säure aufgefaßt werden (Auerbach[84]). Ein anderes Kaliumsalz von der Zusammensetzung K_3AsO_3, welches aber sehr zersetzlich ist, beschreibt Stavenhagen.[86]) Die Natriumsalze können nicht zur Kristallisation gebracht werden.

Bei der Umsetzung der Alkaliarsenitlösungen mit Lösungen von Schwermetallsalzen erhält man amorphe Niederschläge, die aber samt und sonders in ihrer Zusammensetzung mit den Alkalisalzen nicht korrespondieren (Reichard[87]). Das Verhältnis von Metalläquivalenten zu Arsenatomen ist stets größer als bei den Alkalisalzen. In diesen Schwermetallsalzen vermag die arsenige Säure sogar als dreibasische Säure aufzutreten. Die Folge davon ist, daß bei der Umsetzung stets freie Mineralsäure entstehen muß (Reichard). Da andererseits die Mineralsäuren die Arsenite lösen, so ist die Ausfällung nie vollständig. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der Umsetzung zwischen Schwermetallsalzen und sekundären Phosphaten. Auch bei diesen Reaktionen wird freie Säure gebildet.

Die Zusammensetzung der Schwermetallarsenite schwankt mit dem Verhältnis, in dem in der Arsenitlösung arsenige Säure und Alkali zueinander stehen und wahrscheinlich ist auch der Grad der Verdünnung dabei von wesentlicher Bedeutung. So liefert eine Lösung des Pasteurschen Kaliumsalzes ($KHAsO_4$) mit Silbernitrat einen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_3AsO_3; eine alkalireichere dagegen, die einer Lösung des Salzes $K_2As_2O_4$ entsprechen würde, eine Fällung von der Zusammensetzung $Ag_8As_7O_9$.

Ob die in der Literatur als Arsenite beschriebenen Niederschläge wirklich alle aus definierten Stoffen bestehen, ist mehr als zweifelhaft. Es ist vor allen Dingen zu beachten, daß die arsenige Säure eine starke Neigung besitzt,

mit schleimigen Metallhydroxyden Adsorptionsverbindungen einzugehen (z. B. Eisenhydroxyd).

Gut charakterisiert sind das gelbe Silberarsenit Ag_3AsO_3 und das weiße Bleiarsenit $Pb_3(AsO_3)_2$, welche als tertiäre Salze der orthoarsenigen Säure betrachtet werden können. Anderen Reihen gehören die in viel Wasser löslichen Arsenite des Calciums, Strontiums und Bariums an, sie haben die Zusammensetzung $Ca_3As_4O_9$, $Sr_3As_4O_9$, $BaAs_2O_4$; auch ein Salz $Ca_2As_2O_5$ soll existieren.

Man kann also keinesfalls aus der Zusammensetzung der Niederschläge Schlüsse auf die Konstitution der in Lösung befindlichen Arsenitionen ziehen, denn für die Ausscheidung schwerlöslicher Metallsalze ist nicht sowohl der Zustand der Hauptmenge der Ionen, als die Stabilitätseigenschaften der betreffenden festen Salze, insbesondere ihr Löslichkeitsprodukt maßgebend (Auerbach[84]).

Sehr merkwürdig ist die von Bunsen[88]) entdeckte Eigentümlichkeit des Eisenhydroxyds, arsenige Säure aus ihren Lösungen sehr weitgehend aufzunehmen, so daß sich Eisenhydroxyd als Antidot bei Arsenikvergiftungen verwenden läßt.

Die Aufnahmefähigkeit beruht aber keineswegs auf der Entstehung einer chemischen Verbindung, etwa einem Eisenarsenit, wie man früher annahm (Bunsen[88]), Guibourt[89]), es handelt sich vielmehr um Adsorptionsphänomene, welche nur dann auftreten, wenn das Eisenhydroxyd als Hydrogel vorliegt. Die Gesetze, denen die Adsorption der arsenigen Säure folgt, sind von W. Biltz[90]) studiert worden. Die Bestimmung des Verteilungsverhältnisses der arsenigen Säure zwischen Eisenhydroxyd und Lösung hat ergeben, daß, wenn man die von dem Hydroxyd aufgenommene Menge der Säure mit g, die in der Lösung verbliebene mit x bezeichnet, die Beziehung

$$\frac{g^5}{x} = c' = 0{,}631$$

besteht. Diese Beziehung ist von der Temperatur ziemlich unabhängig, denn die Resultate sind bei 100° nicht viel anders wie bei Zimmertemperatur. Nur beschleunigt die erhöhte Temperatur die Einstellung des Endzustandes ganz wesentlich. Der Vorgang läßt sich umkehren. Beim Schütteln mit reinem Wasser gibt das mit arseniger Säure imprägnierte Hydrogel diese wieder ab.

Auch andere Hydrogele, z. B. die des Magnesiumhydroxyds und des Aluminiumhydroxyds liefern, wenn auch nicht in so starkem Maße, ähnliche Adsorptionen.

Reduktionswirkungen der Arsenite. Die Lösungen nehmen Sauerstoff aus der Luft auf, ein Teil des Arsenits geht in Arsenat über. Die Tendenz der arsenigsauren Salze, in die höhere Oxydationsstufe überzugehen, ist überhaupt eine ziemlich große, aus ammoniakalischen Silbersalzlösungen wird metallisches Silber, aus Kupferoxydsalzlösungen Kupferoxydul zur Abscheidung gebracht. Jod wird in den Ionenzustand übergeführt, arsenigsaures Salz kann ja als Grundlage für die Jodometrie dienen.

Durch Schwefelwasserstoff werden alle Arsenite zerlegt, es bildet sich dabei Arsensulfür neben den Sulfiden der anderen Metalle.

Beim trockenen Erhitzen zerfallen die Alkaliarsenite in Arsenat und freies Arsen, welches sublimiert. Beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid entweicht Arsenchlorür und es bilden sich Metallchloride.

Ester und Estersäuren. Von Estern der arsenigen Säure kennt man, genau so wie bei der phosphorigen Säure, verschiedene Reihen. Durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Alkohol erhält man einen tertiären Ester, den sogenannten symmetrischen Arsenigsäuretriäthylester, welcher bei 166° siedet. Seine Zusammensetzung ist $As(OC_2H_5)_3$.

Als isomer mit den primären Estern der arsenigen Säure kann man die Arsensäuren ansehen, deren Natriumsalze durch Umsetzung von Natriumarsenit mit Jodmethyl erhalten werden und deren Silbersalze sich bei der Einwirkung von Silberoxyd und Wasser auf die Alkylarsendichloride $RAsCl_2$ bilden. Die Zusammensetzung wird durch die Formel $R \cdot AsO(OH)_2$ zum Ausdruck gebracht.

Der unterphosphorigen Säure ähnliche Verbindungen existieren ebenfalls, als Analogon der Dimethylphosphinsäure muß man die Kakodylsäure $(CH_3)_2As \cdot O_2H$ auffassen.

Sie entsteht bei der Oxydation des Kakodyloxyds mit Quecksilberoxyd in Gegenwart von Wasser, sowie aus dem Produkte der langsamen Oxydation von Kakodyloxyd, dem kakodylsauren Kakodyloxyd, bei der Destillation mit Wasser. Diese Verbindung zerfällt dabei in Kakodyloxyd und Kakodylsäure.

Die Kakodylsäure ist eine schwache Säure (v. Zawidzki[48, 91]), Johnston[150])). Ihre Leitfähigkeit und ihre Dissoziationskonstanten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Äquivalente Leitfähigkeit der Kakodylsäure bei 25° (Johnston).

v	8	16	32	64	128	256
Λ	0,61	0,87	1,31	1,98	2,97	4,44
$\varkappa \cdot 10^7$	3,71	3,86	4,28	4,90	5,53	6,19

Die Affinitätskonstante als Säure berechnet Johnston nach Walker zu $6{,}4 \cdot 10^{-7}$, sie ist von derselben Größenordnung wie die des Schwefelwasserstoffs $1{,}3 \cdot 10^{-7}$ und die der Kohlensäure $3{,}2 \cdot 10^{-7}$. Die Kakodylsäure ist aber ungefähr zwanzigmal stärker als die arsenige Säure ($k = 0{,}21 \cdot 10^{-7}$).

Die Hydrolyse ihres Natriumsalzes ist ähnlich gering wie die des primären Natriumcarbonats; das Salz ist fast neutral, so daß eine Einwirkung auf Phenolphtalein nicht mehr statthat. Der hydrolysierte Teil des Natriumkakodylats in Zehntelnormallösung beträgt höchstens 0,05 Prozent, in $^1/_{40}$-normaler wurde sie zu 0,096 Prozent gefunden (Hantzsch[92])).

Trotz ihrer sauren Natur vermag die Kakodylsäure auch als schwache Base zu reagieren. Sie gehört zu den amphoteren Stoffen. Die Anwesenheit von Hydroxylionen in der wäßrigen Lösung ist auf zwei verschiedenen Wegen, einmal durch Bestimmung der Hydrolyse des Kakodylsäurechlorhydrats, sodann durch Messung der katalytischen Beschleunigung des Rotationsrückgangs der Glukose und der Laktose, festgestellt worden (v. Zawidzki).

Die Affinitätskonstante der Kakodylsäure als Base ergibt sich nach den verschiedenen Untersuchungsmethoden wie folgt (v. Zawidzki):

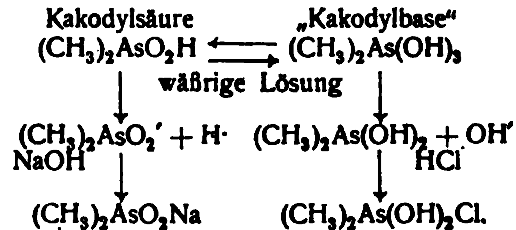
1. Aus der Hydrolyse des Chlorhydrats (bei 0°) $k_b = 4{,}15 \cdot 10^{-14}$
   Aus der Hydrolyse des Chlorhydrats (bei 25°) „ $= 4{,}05 \cdot 10^{-13}$
2. Aus der Geschwindigkeit der Rotationsabnahme der Glukose (bei 25°) . . . . $= 2{,}63 \cdot 10^{-13}$
3. Aus derselben bei Laktose (bei 25°) . . . . $= \begin{cases} 1{,}14 \cdot 10^{-13} \\ 1{,}35 \cdot 10^{-13} \end{cases}$

Johnston[150]) nimmt $k_b = 3{,}8 \cdot 10^{-13}$. Die Base Kakodylsäure ist erheblich stärker als die Oxoniumbase Dimethylpyron $k = 2{,}7 \cdot 10^{-14}$.

Die Kakodylsäure bildet als Base mit Salzsäure und mit Salpetersäure Salze. Hantzsch[92]) ist der Ansicht, daß diese nicht durch die Formeln $(CH_3)_2AsO \cdot Cl$ bezw. $(CH_3)_2AsO \cdot NO_3$ ausgedrückt werden, sondern daß sie sich von dem Trihydrat ableiten. Die Dissoziation würde also in dem Sinne erfolgen

$$(CH_3)_2As(OH)_2Cl \rightleftarrows (CH_3)_2As(OH)_2^{\cdot} + Cl'.$$

In der wäßrigen Lösung der Kakodylsäure ist ein Gleichgewicht zwischen der Säure und ihrem basischen Hydrat anzunehmen. Die möglichen Umsetzungen veranschaulicht Hantzsch durch das Schema:



Halogenderivate der arsenigen Säure. Während die Säuren des Phosphors eine große Zahl wohlcharakterisierter Derivate, Säurechloride, Amide usw. bilden, fehlen derartige Verbindungen beim Arsen fast vollständig. Nur von der arsenigen Säure werden Halogenide beschrieben, es ist aber keineswegs sichergestellt, daß diese Stoffe chemisch einheitlich sind, man könnte sie mit demselben Recht als Mischungen oder als Lösungen von Arsentrioxyd in den Arsenhalogeniden betrachten. Die spärlichen über diesen Gegenstand vorliegenden Beobachtungen lassen keinerlei sicheren Schluß über die Natur der vermeintlichen Oxyhalogenide zu, sie sollen aber doch der Vollständigkeit wegen im folgenden aufgezählt werden.

Arsenoxychlorid. Arsentrichlorid löst in der Hitze reichliche Mengen von Arsentrioxyd auf. Destilliert man den Überschuß des Lösungsmittels aus der erhaltenen Lösung ab, so bleibt im Destillationskolben eine zähe, bräunliche, an der Luft rauchende Masse zurück, welche als Arsenoxychlorid oder Arsenylchlorid betrachtet wird (Hurtzig und Geuther[97])).

Die gleiche Masse entsteht auch bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Arsentrioxyd und nachfolgender Destillation bis zum Schäumen[98]) und bei der Einwirkung von kleinen Wassermengen auf das Chlorür.

Beim Erhitzen geht weiter Arsenchlorür weg und es hinterbleibt ein harter Rückstand, der wohl im wesentlichen aus Arsentrioxyd besteht.

Verbindungen des Arsenoxychlorids werden beschrieben. Mit Wasser bilden sich weiße Kristallnadeln von der Zusammensetzung $AsOCl \cdot H_2O$.

Mit Chlorammonium erhält man eine Verbindung von der Formel $AsOCl \cdot 2NH_4Cl$.

Arsenoxybromid. In gleicher Weise wie das Oxychlorid bildet sich auch ein Oxybromid mit dem Hydrat $AsOBr \cdot 1\,^1/_2H_2O$.

Arsentrisulfid. Das natürlich vorkommende Arsentrisulfid führt den Namen Auripigment, es ist eine gelbe, blättrig kristallinische Masse. Die perlmutterglänzenden Kristalle gehören dem monoklinen System an.

Auch künstlich wird es erhalten durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im geeigneten Verhältnis. Das in der Technik aus Schwefel und Trioxyd erhaltene Produkt, das Operment oder gelbe Arsenikglas, enthält nur geringe Mengen von Trisulfid, es besteht im wesentlichen aus

Trioxyd. Will man aus ihm Sulfid gewinnen, so muß man durch heißes Wasser oder verdünnte Säuren das Oxyd in Lösung bringen.

Im amorphen Zustande entsteht das Trisulfid, wenn man auf angesäuerte Lösungen des Trioxyds Schwefelwasserstoff einwirken läßt. Die amorphe Modifikation läßt sich aber in die kristallinische überführen, wenn man eine konzentrierte Lösung in Natriumcarbonat längere Zeit auf 70 bis 80° erwärmt.

Das Arsentrisulfid ist lebhaft gelb gefärbt, die Nuance hängt etwas von der Feinheit der Verteilung ab. Sie schwankt zwischen pomeranzen- und eigelb. Die Dichte des natürlichen Trisulfids beträgt 3,46. Es schmilzt ziemlich leicht, der Schmelzfluß ist rot gefärbt und erstarrt beim Abkühlen zu einer amorphen roten Masse, welche ein wesentlich niedrigeres spezifisches Gewicht besitzt als die kristallisierte, nämlich 2,76.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff verflüchtigt sich der Stoff ohne Zersetzung, der Siedepunkt ist nicht genau bestimmt, er liegt aber etwas über 700°. Bei 1000° erfolgt Dissoziation.

Frisch gefälltes Arsensulfid ist mit gelber Farbe größtenteils in reinem Wasser löslich und wenn man Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung von Arsentrioxyd leitet, so findet keine Fällung statt, die Lösung färbt sich nur gelb, trotzdem die Umwandlung in das Sulfid quantitativ erfolgt (Küster und Dahmer[102])). Die Lösung ist eine typisch kolloidale, ihr Siedepunkt liegt selbst bei hohen Konzentrationen an As_2O_3 nicht höher als der des reinen Wassers.

Küster und Dahmer fanden, daß 100 ccm Wasser 2,3 g Trisulfid lange Zeit als Hydrosol in Lösung halten können. Diese Lösungen sind vollständig filtrierbar.

Das Aussehen und Verhalten des Hydrogels hängt von der zur Fällung verwendeten Methode ab. Das durch Salzsäure niedergeschlagene gelbe Produkt zeigt bei hundertfacher Vergrößerung unter dem Mikroskop körnige Struktur (Linder und Picton[105])). Ein gelbes Koagulum erhält man auch, wenn man Ammoniumsalze zur Ausfällung verwendet. Alle durch Elektrolyte erhaltenen Niederschläge enthalten merkliche Mengen von diesen, welche sich auch durch Waschen und Dekantieren nicht entfernen lassen.

Die ohne Elektrolytzusatz entweder durch Ausfrieren oder Wegdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade erhaltenen Trisulfidpräparate sind nicht gelb, sondern rot gefärbt. Sie sintern bei 100° zusammen und bilden amorphe Massen von muschligem Bruch, die beim Erwärmen auf 150 bis 160° in einen gelben Körper übergehen. Auch die mit Elektrolyten koagulierten und dann gut mit heißem Wasser ausgewaschenen Trisulfidfällungen gehen bei 100° in die roten glasigen Massen über. Das rote Arsensulfid ist nicht mehr befähigt, kolloidale Lösungen zu bilden, selbst das durch Ausfrieren erhaltene Präparat nicht (Winter[103])). (Näheres über das kolloidale Sulfid s. u.)

Arsentrisulfid bildet nach Spring[107]) ein Hydrat mit 6 Molekülen Wasser, welches einen größeren Raum einnimmt als seine Komponenten. Wenn man dieses Hydrat starken Drucken von 6000—7000 Atmosphären aussetzt, so erfolgt die Zerlegung des wasserhaltigen Stoffes in Wasser und Arsentrisulfid, d. h. die unter Volumverminderung verlaufende Reaktion.

Die Widerstandsfähigkeit des Körpers gegen chemische Agenzien ist ziemlich groß, durch konzentrierte Salzsäure wird das Trisulfid nicht verändert, erst bei anhaltendem Kochen findet eine Zerlegung in Schwefelwasserstoff und arsenige Säure statt. Energischer wirken Oxydationsmittel.

Konzentrierte Schwefelsäure liefert Schwefeldioxyd und Arsentrioxyd, ähnlich wirkt auch das Schmelzen des Sulfids mit Kaliumhydrosulfat. In heftigster Weise verläuft die Reaktion mit rauchender Salpetersäure. Bei hohen Temperaturen läßt sich das Sulfid reduzieren. Wasserstoff sowie Kohlenstoff machen aus einem Gemisch des Sulfids mit Natriumcarbonat Arsen frei und als Nebenprodukt entsteht Sulfarsenit. Auch durch Cyankalium kann man die Zerlegung bewerkstelligen, es resultieren Rhodankalium und freies Arsen. Glühende Metalle liefern ein Gemisch von Sulfid und Arsenid. Das Trisulfid löst sich in Alkalisulfiden auf unter Bildung von Salzen der sulfarsenigen Säure. Alkalihydroxyde, Ammoniak und Ammoniumcarbonat wirken ähnlich, nur entstehen neben den Sulfarseniten, Arsenite bezw. Sulfoxarsenite (siehe diese). Die Löslichkeit von A_2S_3 (aus arseniger Säure mit H_2S gefällt) in Wasser wurde von Biltz[148]) auf ultramikroskopischem Wege zu $2{,}1 \cdot 10^{-6}$ Mol/l bei 18⁰ bestimmt. Die spez. Leitfähigkeit der gesättigten Lösung ist nach O. Weigel[149]) $3{,}263 \cdot 10^{-6}$. Unter der Annahme, daß das gelöste As_2S_3 quantitativ hydrolysiert ist, berechnet sich die Wanderungsgeschwindigkeit des $As^{\cdots}$-Ions ($^1/_3$) zu 85.

Kolloidales Arsentrisulfid. Das Hydrosol des Arsentrisulfids ist zuerst von H. Schulze[114a]) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine neutrale wäßrige Lösung von Arsentrioxyd dargestellt worden. Dasselbe kann zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt werden, ohne daß Gelbildung eintritt, nur erleidet schließlich das Sulfid, nachdem sämtlicher überschüssiger Schwefelwasserstoff entfernt ist, eine quantitativ sehr unbedeutende Hydrolyse unter Entweichen von Schwefelwasserstoff und Rückbildung von Arsentrioxyd, ohne daß aber eine sichtbare Veränderung des Hydrosols zu bemerken wäre. Schulze empfiehlt sogar, durch einfaches Abdampfen des Hydrosols dessen Gehalt zu bestimmen. Freundlich[114b]) hat aber neuerdings nachgewiesen, daß selbst bei gewöhnlicher Temperatur nach drei Monaten sich im offenen Gefäße 12% des Sulfids, ja sogar im geschlossenen Gefäße 9% desselben zersetzt haben, und Böttger weist in seinem Lehrbuche der qualitativen Analyse ebenfalls auf dieses Verhalten des Arsensulfids hin. Eine Trennung des Hydrosols von überschüssigem Schwefelwasserstoff resp. Arsentrioxyd läßt sich durch Dialyse erreichen, ob hierdurch aber aller Schwefelwasserstoff aus dem Hydrosole wegdiffundiert, darüber liegen noch keine Versuche vor, dagegen läßt es sich von Arsentrioxyd auf diesem Wege vollständig befreien. Wie Linder und Picton[114c]) nachgewiesen haben, wird durch Einleiten von Wasserstoff das Arsensulfidhydrosol nicht vollkommen von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit; sie nehmen deshalb die Existenz eines Hydrosulfids an, aber offenbar mit Unrecht; denn die festgehaltenen Mengen Schwefelwasserstoff sind nicht konstant und ändern sich nach Billitzer[114d]) auch mit dem herrschenden Drucke. Es dürfte sich demnach wohl hier um Absorptionserscheinungen, die ja zwischen amorphen und wahrhaft gelösten Körpern so allgemein beobachtet werden, handeln. Dagegen gibt Schulze an, daß es ihm gelungen sei, das Hydrosol durch Kohlendioxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff vollständig zu befreien und in der so gereinigten Flüssigkeit das Atomverhältnis 2:3 zwischen Arsen und Schwefel festzustellen, aber mit einem allerdings ziemlich geringen Überschuß an Schwefel, der gewiß auch hier von geringen Mengen absorbierten Schwefelwasserstoffs herrührt. Daß auf der anderen Seite die Reaktion zwischen Arsentrioxyd vollständig verlaufen ist,

und daß nicht etwa der merkwürdige Umstand, daß in neutraler Lösung bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsentrioxyd kein Niederschlag entsteht, auf die wegen der Unvollständigkeit der Reaktion ungemein geringe Konzentration des Arsentrisulfids zurückzuführen ist, geht daraus hervor, daß die Flüssigkeit erstens viel mehr Schwefelwasserstoff enthält als dem Arsentrioxyd äquivalent ist, und daß zweitens aus dieser Flüssigkeit durch Zusatz von Salzsäure alles Arsen als Trisulfid ausfällt.[114e])

Das Hydrosol des Arsentrisulfids stellt eine im konzentrierteren Zustande gelbrote, im verdünnten mehr gelbe, im durchfallenden Lichte klare, im auffallenden stark opalisierende Flüssigkeit dar, welches eine so starke Färbekraft besitzt, daß noch in einer Verdünnung von 1:100000 in dicker Schicht (Literkolben) eine deutliche Gelbfärbung und Spuren von Opaleszenz zu bemerken sind. Das Absorptionsspektrum, welches von Linder und Picton[114f]) untersucht worden ist, zeigt eine kontinuierliche Auslöschung des Violett und Blau.

Das Arsensulfidhydrosol ist nun der Gegenstand der mannigfachsten Untersuchungen gewesen, deren Resultate zum Teil von großer Bedeutung für die Erkenntnis der Hydrosole überhaupt geworden sind. Zunächst hat Schulze Hydrosole von verschiedenstem Gehalte an As_2S_3 dargestellt und zwar die konzentrierten durch Umsetzung gesättigter Lösungen von Arsentrioxyd mit Schwefelwasserstoff, mehrmaligem erneuten Lösen von Arsentrioxyd im Hydrosol und erneuter Umsetzung mit Schwefelwasserstoff. Das konzentrierteste auf diese Weise gewonnene Hydrosol enthielt 37,46% As_2S_3. Dabei hat sich gezeigt, daß sämtliche Hydrosole unabhängig von der Konzentration unter dem Mikroskope auch bei stärkster Vergrößerung keine Einzelteilchen erkennen lassen, daß aber konzentriertere Sole, in langen vertikalen Röhren aufbewahrt, mit der Zeit Aufhellung der oberen Flüssigkeitsschichten und entsprechend zunehmende Farbentiefe der unteren Schichten zeigen, dagegen direkt dargestellte Hydrosole von einer Konzentration von 1:500 an abwärts auch nach langem Stehen keine Veränderung erleiden. Konnte Schulze hierin schon einen deutlichen Unterschied zwischen direkt gewonnenen konzentrierten und verdünnten Hydrosolen erkennen, so entging ihm auch nicht die Tatsache, daß es nicht möglich ist, durch Verdünnen eines konzentrierten Hydrosols auf den Gehalt eines direkt aus verdünnter Arsentrioxydlösung gewonnenen Hydrosols eine Flüssigkeit von gleicher Beschaffenheit mit der des letzteren zu erlangen. Vielmehr zeigen die aus konzentrierteren Solen durch Verdünnung gewonnenen Flüssigkeiten eine viel geringere Durchsichtigkeit und im auffallenden Lichte eine mehr reingelbe Farbe im Gegensatze zu der rotgelben Opaleszenz direkt dargestellter verdünnter Hydrosole. Geht aus diesem Befunde zwar hervor, daß in den konzentrierteren Hydrosolen eine viel weniger feine Verteilung des Arsensulfids vorliegt als in den direkt gewonnenen verdünnten Hydrosolen, so konnte sich doch Schulze nicht entschließen, obgleich er den kolloidalen Zustand der Flüssigkeit wohl erkannte, von einer Suspension zu reden, sondern sprach von wäßrigen Auflösungen des Arsensulfids. Später haben dann Linder und Picton[114g]) vier Arten von Arsensulfidhydrosolen dargestellt, von denen sie aber selbst angeben, daß sie sich nur dem Grade der Zerteilung der Materie nach unterscheiden und nicht besondere Modifikationen des Arsensulfids sind. Sie heben sogar hervor, daß es nicht möglich ist, zwischen Hydrosolen und wahren Lösungen einerseits und zwischen ersteren und Suspensionen andererseits bestimmte Grenzlinien festzulegen. Dies geht auch

unmittelbar aus dem Verhalten der verschiedenen Hydrosole hervor. Das Hydrosol α stellten sie durch Sättigung einer dem Brechweinstein analogen Lösung von Arsentrioxyd in Weinsteinlösung mit Schwefelwasserstoff her, dessen Überschuß sie durch Wasserstoff vertrieben. Dieses Hydrosol läßt bei 1000facher Vergrößerung schon unter dem Mikroskop Einzelteilchen erkennen. Für das Hydrosol β gingen diese Forscher von einer alkalischen Lösung des Arsenits aus und reinigten dasselbe durch Dialyse. Dieses Hydrosol läßt unterm Mikroskope keine Einzelteilchen mehr erkennen, es ist aber unfähig, in reines Wasser zu diffundieren. Das Hydrosol γ wurde aus einer konzentrierten neutralen Arsentrioxydlösung gewonnen, durch Wasserstoff von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreit und enthielt im Liter 11—12 g As_2S_3. Dieses Hydrosol zeigt reinem Wasser gegenüber deutliche Diffusion, läßt sich aber nicht unverändert durch ein poröses Tonfilter filtrieren, da das Sulfid vom Filter zurückgehalten wird. Das Hydrosol δ endlich stellten sie aus einer 2%igen Arsentrioxydlösung her und gewannen so ein ganz klar erscheinendes Hydrosol, welches außer der Fähigkeit zu diffundieren auch die Eigenschaft besitzt, durch ein poröses Tonfilter ohne Veränderung zu filtrieren. Alle Hydrosole zeigen aber, selbst in ziemlich starker Verdünnung, deutlich den Tyndalleffekt, also auch δ enthält sicher Einzelteilchen. Zu dem gleichen Resultate gelangten Linder und Picton auch durch folgende Untersuchungen: Sie fanden, daß weder die Oberflächenspannung noch der Gefrierpunkt des Wassers durch das Hydrosol geändert wird, und daß das spezifische Gewicht des Hydrosols eine lineare Funktion seines Gehalts an Arsensulfid ist, derart, daß es proportional der Konzentration zunimmt, alles Tatsachen, die darauf hinweisen, daß das Arsensulfid keine wirkliche Lösung bildet. Neuerdings hat nun W. Biltz[114h]) eingehend die Hydrosole des Arsensulfids verschiedenster Konzentration, sowohl die direkt dargestellten als die durch Verdünnung konzentrierter Hydrosole gewonnenen Flüssigkeiten, ultramikroskopisch geprüft und hat die Angaben Schulzes und von Linder und Picton vollauf bestätigen können. Es ist ihm gelungen, eine ganze Stufenleiter von Hydrosolen gleichen Gehalts zu gewinnen, von solchen mit verhältnismäßig groben Teilen bis herab zu solchen, die einen kaum noch erkennbaren Lichtkegel erzeugen, die also fast optisch leer erscheinen und offenbar von wahren Lösungen sich kaum unterscheiden, und es ist ihm nur dadurch gelungen, daß eben die durch Verdünnung konzentrierter Hydrosole erhaltenen Flüssigkeiten bedeutend gröbere Teilchen enthalten als gleich konzentrierte direkt dargestellte Hydrosole. Somit ist auch am Beispiele des Arsensulfids wieder eine kontinuierliche Reihe von der schon unterm Mikroskope Teilchen erkennen lassenden Suspension bis zur wahren Lösung nachgewiesen worden, da es nicht möglich ist, an irgendeiner Stelle eine scharfe Grenze zu ziehen.

Ferner hat H. Schulze nachgewiesen, daß durch Eindampfen des Hydrosols auch im Vakuum stets das Gel des Arsensulfids entsteht, und daß durch fein verteilte amorphe Kohle ebenfalls das Sulfid vollkommen unlöslich ausgefüllt wird. Dann hat aber derselbe als erster die Fällungswirkung von Elektrolyten am Arsensulfidhydrosol untersucht, indem er zu 10 ccm der betreffenden Elektrolytlösung zwei bis drei Tropfen des Hydrosols zufügte und nun systematisch die Konzentration der Elektrolytlösung änderte, bis er zwei Konzentrationen fand, von denen die eine noch nicht, die andere gerade Fällung herbeiführte. Dabei erkannte er einmal, daß die Art des Zusatzes,

die Temperatur und die Zeit der Einwirkung von ausschlaggebender Bedeutung für das Resultat ist, weshalb er den Versuch stets unter gleichen Bedingungen ausführte, um den Einfluß dieser Faktoren und den der Konzentration des Hydrosols auszuschalten. Er setzte dann die Menge des gelösten Stoffes gleich 1 und erhielt in den zugehörigen Volumen der Lösungen die Zahlen, die den Fällungsenergien der betreffenden Elektrolyte direkt proportional sind. Er ermittelte also den „Schwellenwert“ für die Fällungswirkung der Elektrolyte und fand, daß die Fällungsenergien starker Säuren viel höher sind als die schwacher, ja, daß dieselben bei vielen organischen Säuren sogar auf Null herabsinken. Dann stellte er die wichtige Tatsache fest, daß die Fällungsenergien der Salze wesentlich nur von der Wertigkeit des Kations abhängen, so zwar, daß Salze mit höchster Wertigkeit dieses Ions die höchste Fällungsenergie besitzen, und bei Doppelsalzen die höchste Wertigkeit den Ausschlag gibt. Innerhalb der Salze mit einwertigem Kation besitzen (wenn man die Säuren einrechnet) die Säuren die stärkste, die Kaliumsalze die geringste Fällungsenergie, während die der Natrium- und Ammoniumsalze in der Mitte liegt. Die Anionen sind von sehr geringem Einflusse, doch kann man immerhin die Reihenfolge der Fällungsenergien: Chloride, Sulfate, Nitrate aufstellen.

Endlich entging auch Schulze nicht die Tatsache, daß durch Zusatz von einer Elektrolytmenge, die dem Schwellenwerte entspricht, zu einem verdünnten Hydrosole zunächst, bevor Ausfällung des Gels eintritt, die Flüssigkeit einen Zustand annimmt, der mit dem von Flüssigkeiten, die durch Verdünnung konzentrierter Hydrosole entstanden sind, übereinstimmt, als ob „die Moleküle des kolloiden Sulfürs wohl zunächst in größere Gruppen übergingen, aus denen schließlich die Aggregate hervorgehen, welche die näheren Bestandteile des unlöslichen Sulfürs bilden“. Zu schweigen von einer zweiten Annahme Schulzes, sieht man, daß die angeführten Ansichten durchaus den heute herrschenden und experimentell bewiesenen entsprechen. (Siehe allgemeinen Teil.) Sehr eingehende Studien über die Elektrolyteinwirkung auf das Hydrosol des Arsensulfids verdanken wir Linder und Picton[114 i]), die nicht nur die Regel von Schulze an einer großen Anzahl von Beispielen bestätigen konnten, daß die Koagulationskraft der Elektrolyte in erster Linie von der Wertigkeit ihrer Kationen abhängig ist und mit derselben bedeutend ansteigt, sondern auch in dieser Hinsicht einige bemerkenswerte Einzelheiten erkannten, z. B. daß Mercuri- und Bleisalze in die Gruppe der Elektrolyte mit dreiwertigem Kation und Silber- und Thallosalze in die der Salze mit zweiwertigem Kation einzureihen sind. Es zeigte sich dann weiter, daß innerhalb der Elektrolyte mit einwertigem Kation die koagulierende Kraft derselben direkt proportional der äquivalenten Leitfähigkeit ist. Werden zur Herbeiführung der Gel-Bildung hintereinander Salze derselben Gruppe verwendet, so addieren sich die Einzelwirkungen derselben, stammen dagegen die Salze aus verschiedenen Gruppen, so ist die Gesamtwirkung geringer als die Summe der Einzelwirkungen beider Salze entspricht.

Auch Freundlich hat dieses Resultat im allgemeinen bestätigt, hat aber gleichzeitig feststellen können, daß es nicht gleichgültig ist, ob ein Elektrolytzusatz auf einmal oder ganz allmählich während längerer Zeit gemacht wird. Während im ersten Falle eine bestimmte Elektrolytmenge genügt, um Ausfällung herbeizuführen, sind im zweiten Falle bedeutend größere Mengen nötig und zwar um so größere Mengen, je langsamer der Zusatz erfolgt.

Desgleichen bleibt eine Elektrolytmenge, die unter dem Schwellenwerte liegt, auf das Hydrosol auch nach langer Zeit fast ohne Einwirkung und der Schwellenwert eines zweiten Elektrolyten ist derselbe, ob das Hydrosol so vorbehandelt wurde oder nicht. Es spielen also offenbar zeitliche Vorgänge bei der Elektrolytwirkung eine bedeutsame Rolle und mindestens einer dieser Vorgänge, wenn nicht der einzige, ist offenbar die Diffusion, deren Geschwindigkeit um so geringer wird, je geringer der Konzentrationsunterschied zwischen den beiden in Betracht kommenden Lösungen ist. Doch ist diese Frage bisher nur angeschnitten worden, und es liegen noch keine ausgiebigen Versuchsreihen vor, weshalb diese Andeutung genügen muß. Bei allen derartigen Elektrolytfällungen ist weder eine Volumänderung der Flüssigkeit noch eine Wärmetönung zu bemerken. Dagegen haben Linder und Picton zum ersten Male die Beobachtung gemacht, daß vom Gel stets ein Teil des Kations festgehalten wird, welcher auch durch heißes Wasser nicht ausgewaschen werden kann, aber durch Behandlung mit anderen Salzen durch das Kation dieser Salze ersetzt wird, so daß nun in der Lösung die Menge des vorher vom Gel festgehaltenen, nun verdrängten Kations bestimmt werden kann, ohne daß eine Konzentrationsänderung der Anionen sowohl bei der Gelbildung als bei der Verdrängung einträte. Diese Beobachtung ist später von Whitney und Ober[114k]) vollauf bestätigt und dahin erweitert worden, daß die vom Gel aufgenommenen Mengen der Kationen des fällenden Elektrolyten durch äquivalente Mengen anderer Kationen vertreten werden und daß den bei der Fällung festgehaltenen Kationen äquivalente Mengen Wasserstoffionen in der Lösung auftreten, daß also, wie sie annehmen, hydrolytische Spaltung des fällenden Elektrolyten eintritt und das Kation als Hydroxyd im Niederschlage enthalten ist. Endlich ist die vom Gel aufgenommene Kationenmenge direkt proportional der Menge des angewendeten Hydrosols, aber unabhängig von dessen Konzentration und von der Konzentration der angewendeten Elektrolytlösung. Auch von Billitzer[114l]) sind diese Versuche mit gleichem Erfolge wiederholt worden, sie haben mit den Anlaß zur Aufstellung seiner Theorie über die Fällung der Hydrosole durch Elektrolyte gegeben, welche annimmt, daß die Ionen eines Elektrolyten, welche entgegengesetzte Ladung tragen, wie die Teilchen des Hydrosols (daß sie eine Ladung tragen, geht aus ihrer später zu besprechenden Wanderung im elektrischen Strome hervor) diesen gegenüber die Rolle von Kondensationskernen spielen, welche die Hydrosolteilchen um sich scharen und mit ihnen als unelektrischer Molekularkomplex ausfallen.

L. Vanino[114m]) hatte Bariumsulfat in Form von Schwerspat als ein Reagens auf Hydrosole empfohlen, da dasselbe nur diese ins Gel überführt, wahre Lösungen aber nicht verändert. Demgemäß wird das Goldhydrosol und das Hydrosol des Arsensulfids vollkommen entfärbt. Vanino hatte den Vorgang für einen rein mechanischen angesehen, ohne über den Mechanismus desselben sich näher auszusprechen. Küster und Dahmer[114n]) haben dann die Erscheinung einer erneuten Prüfung am Arsensulfidhydrosole unterzogen und haben zunächst feststellen können, daß die Wirkung des Bariumsulfats ungemein stark von der Herstellungsweise desselben abhängig ist, derart, daß natürlicher Schwerspat um so besser wirkt, je feiner pulverisiert derselbe ist, daß gefälltes Bariumsulfat im allgemeinen wirksamer ist als Schwerspat, und zwar mehr, wenn dasselbe kalt gefällt und ausgewaschen, als wenn dasselbe kunstgerecht aus siedender Lösung bereitet wurde. Auch andere Substanzen, wie Holzkohle, Glaspulver, pulverisierter Doppelspat, Marmor, zeigen ähnliche

Wirkungen wie Bariumsulfat. Auch die Art des Schüttelns ist bei den Versuchen von Belang, indem heftiges Schütteln die Wirkung des Reagenzes unterstützt. Meistens aber ist eine solche Menge des Reagenzes nötig, daß ein dünner Brei entsteht, so daß die Bezeichnung „Reagens" eigentlich nicht mehr recht zutrifft.

Da aber ein derartiger unlöslicher Körper bekanntlich imstande ist, oft beträchtliche Mengen gelöster Stoffe (Elektrolyte) zu absorbieren und da ein etwas $BaCl_2$-haltiger $BaSO_4$ besonders wirksam ist, so kann man nicht entscheiden, ob eine rein mechanische Wirkung des Reagenzes obwaltet, oder ob noch andere Wirkungen, z. B. die der absorbierten Elektrolyte, hinzukommen, wiewohl der letzteren Ansicht größere Wahrscheinlichkeit zuzusprechen ist, als der anderen.

Aber nicht durch Elektrolytwirkung allein tritt Koagulation des Hydrosols ein, auch durch Ausfrieren wird dasselbe zerstört, also dann, wenn das Lösungsmittel kristallisiert, nicht dagegen, auch wenn die Temperatur noch so sehr erniedrigt wird, falls man z. B. durch Zusatz von Alkohol dafür sorgt, daß keine Kristallisation eintreten kann.[114o])

Linder und Picton haben dann ferner das Verhalten des Arsensulfidhydrosols gegen den elektrischen Strom untersucht und haben beobachtet, daß trotz des großen Widerstands, den das Hydrosol dem Durchgange des Stromes entgegenstellt, doch eine Bewegung stattfindet, derart, daß sich dasselbe von der Kathode entfernt, also nach der Anode zustrebt, ohne daß irgendwelche Produkte einer Elektrolyse nachweisbar wären. Es tragen also offenbar die Teilchen des Arsensulfidhydrosols eine negative Ladung, eine Annahme, welche die besonders starke Wirkung der Kationen auf das Hydrosol verständlich macht. Später haben W. Spring[114p]), Lottermoser[114q]) und W. Biltz[114r]) diese elektrischen Wanderungsversuche außer am Arsensulfidhydrosole auch an anderen Hydrosolen ausgeführt und haben außer dem erwähnten Zusammenhange zwischen Wanderungsrichtung und Elektrolytfällung auch das Verhalten der Hydrosole gegeneinander in dieses Kapitel der Eigenschaften der Hydrosole einreihen können (siehe allgemeiner Teil).

Lottermoser.

Sulfarsenite oder Thioarsenite (Preis[114]), Sommerlad[115])). Die Alkalisalze der sulfarsenigen Säure bilden sich, wenn man Arsentrisulfid in Alkalisulfiden oder Sulfhydraten auflöst. Die freie Säure kennt man nicht sie zerfällt in Trisulfid und Schwefelwasserstoff.

Untersuchungen über die Konstitution dieser Salze mit den Hilfsmitteln der physikalischen Chemie liegen noch nicht vor; infolgedessen ist es unmöglich, Angaben darüber zu machen, welche Ionenarten in den wäßrigen Lösungen auftreten, ob z. B. neben AsS_2'-Anionen auch Komplexionen wie bei der arsenigen Säure vorhanden sind.

Die Alkalisalzlösungen lassen sich mit Schwermetallsalzlösungen umsetzen, es entstehen dabei meist amorphe, charakteristisch gefärbte Niederschläge von Schwermetallsulfarseniten. Aus ihrer Zusammensetzung auf die Zusammensetzung der Alkalisalze Rückschlüsse zu machen, ist aber ebenso unzulässig wie bei den Arseniten.

Aus Schwermetallsulfarseniaten kann man einige Sulfarsenite — z. B. das Silbersalz, welches in der Natur als Mineral, als Proustit oder lichtes Rotgültigerz vorkommt — durch Behandlung mit Cyankaliumlösung erhalten.

Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung

$$Ag_3AsS_4 + KCN = Ag_3AsS_3 + KCNS.$$

Auch auf trockenem Wege, durch Erhitzen von Arsensulfür mit Metallchloriden, kann man die Schwermetallsalze erhalten. So liefert Chlorsilber, mit Arsensulfür erhitzt, künstlichen Proustit Ag_3AsS_3 neben Arsenchlorür (Sommerlad[115]).

Sulfarsenite.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
K_3AsS_3	weiß	Pulver	•löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, unbeständig
Na_3AsS_3	"	"	"
Li_3AsS_3	"	"	"
$(NH_4)_3AsS_3$	"	federartige Kristalle	nicht löslich in Alkohol
$(NH_4)_4As_2S_5$	"	kristallinisch	"
$Ca_3(AsS_3)_2$	"	fadenförmige Kristalle	"
$Ca_3(AsS_3)_2 . 15H_2O$	"	Niederschlag	"
$Ba_3(AsS_3)_2$	"	kristallinisch	unlöslich in Alkohol
$Ba_2As_2S_5$	braunrot	gummiartig	sehr löslich in Wasser
Mg-Salz	—	nichtkristallinisch	"
$Ag_4As_2S_5$	hellbraun wird schwarz	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Au_4As_2S_5$	gelb, wird schwarz	—	"
$Cu_2As_2S_5$	dunkelbraun	"	"
$Zn_2As_2S_5$	zitronengelb	"	"
$W_2As_2S_5$	gelb	"	"
$Hg_2As_2S_5$	pomeranzenrot	flockig	"
$(Hg_2)_2As_2S_5$	schwarz	Niederschlag	"
$Sn_2A_2S_5$	dunkelbraun	"	—
$SnAs_2S_5$	gelb	schleimig	—
$Pb_2As_2S_5$	rotbraun, beim Trocknen schwarz	Niederschlag	—
$(BiS)_4As_2S_5$	rotbraun, schwarz werdend	"	—
Chromsalz	grüngelb	"	—
Molybdänsalz	dunkelbraun	"	—
$(US)_4As_2S_5$	schmutziggelb	"	—
$Mn_2As_2S_5$	hellrot, trocken pomeranzengelb	"	—
$Fe_2As_3S_5$	braunschwarz	"	löst sich in einem Überschuß von Sulfarseniten der Alkalimetalle
Ferrisalz	olivengrün	"	"
$Ni_2As_2S_5$	schwarz	"	—
$Co_2As_2S_5$	dunkelbraun	"	"
$Pt_2As_2S_5$	dunkelgelb, färbt sich allmählich dunkelbraun	"	—

Arsensulfhalogenide. Es existieren mehrere Arsensulfohalogenide, welche von Ouvrard [124]) studiert worden sind. Ein Arsensulfochlorid von der Formel $As_4S_5Cl_2$ bildet sich, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in Arsenchlorür Schwefelwasserstoff einleitet. Chlorwasserstoff wird entwickelt und ein gelber Körper gefällt, welcher nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff als körniges Pulver auf dem Filter bleibt. Der Stoff schmilzt bei ungefähr 120° und wird durch heißes Wasser in Arsensulfür und Chlorür gespalten.

Das gleiche Produkt entsteht beim Erhitzen von einem Teil Schwefelsäure mit fünf Teilen Arsenchlorür im Rohr auf 180°. Ein kristallinisches Arsensulfochlorid bildet sich, wenn bei 150° ein Teil Arsensulfid mit zehn Teilen Arsenchlorür behandelt wird.

Jodverbindungen existieren ebenfalls; die eine entspricht in ihrer Zusammensetzung $As_4S_5J_2$ der einen Chlorverbindung, die andere dagegen hat die Formel As_2SJ_4.

Die erstere entsteht beim Leiten von Schwefelwasserstoff über Arsenjodür bei 200°. Es löst sich in Schwefelkohlenstoff nur sehr schwer auf. Das zweite bildet sich durch Zusammenschmelzen von Schwefelarsen mit einem Überschuß von Arsenjodür unter Luftabschluß. Durch fraktionierte Kristallisation erhält man Nadeln, Kristalle der Verbindung As_2SJ_4.

Arsentriselenid, As_2Se_3, erhält man durch Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältnis (Berzelius [125])). Es bildet sich auch, wenn man in eine Lösung von Arsenchlorür Selenwasserstoff einleitet (Ülsmann [126])). Das durch Zusammenschmelzen erhaltene Präparat stellt eine spiegelglänzende grauschwarze Masse dar, welche wie das entsprechende Sulfid beim Abkühlen strahlig kristallinisch erstarrt. Die Versuche, aus ihnen durch Einwirkung von Kalilauge usw. komplexe Salze zu erhalten, hatten zu keinem Resultate geführt. [126, 127, 129, 130])

Arsenselenosulfide. Verbindungen des Arsens mit Selen und Schwefel sind bereits von v. Gerichten [127]) durch Zusammenschmelzen der Elemente dargestellt worden, die beiden Verbindungen As_2SeS_2 und As_2Se_2S.

Das Arsenmonoselenodisulfid, As_2SeS_2, ist eine rote, durchsichtige Masse, welche amorph ist und einen stark glänzenden, dunklen Bruch zeigt. Im feingepulverten Zustand löst sie sich mit braunroter Farbe in Ammoniumhydrosulfid auf.

Das Arsendiselenomonosulfid, As_2Se_2S, ist dagegen undurchsichtig und kristallinisch. Es läßt sich destillieren und löst sich in Ammoniumhydrosulfid mit tiefgelber Farbe.

Verbindungen des fünfwertigen Arsens.

Der Übergang $As^{III} \longrightarrow As^{V}$. Während die Tendenz der Arsentrihaloide, in Pentahaloide überzugehen, nur sehr wenig ausgeprägt ist, vermögen die Lösungen des Trioxyds in alkalischer Lösung stark reduzierend zu wirken unter Bildung von Arsensäure. Das Oxydationspotential $AsO_3''' \longrightarrow AsO_4'''$ wurde von Neumann [45]) zu —0,23 ($H_2/H = 0$) bestimmt, doch leidet diese Messung daran, daß keine definierte Konzentration von As^V vorlag, indem einfach eine Pt-Elektrode in eine Kaliumarsenitlösung getaucht wurde. Genauere Messungen führte Loimaranta [135]) aus. Saure Lösungen von Arsensäure und arseniger Säure wurden mit geringen Mengen von KJ versetzt. Die Reaktionen $As^V \longrightarrow As^{III}$ und $J_2 \longrightarrow 2J'$ setzten sich ins Gleichgewicht und gaben an platinierten Pt-Spitzen gut definierte Simultanpotentiale.

Konzentr. H_3AsO_4	Verhältnis $H_3AsO_4 : H_3AsO_3$	Konzentr. $\frac{1}{2} H_2SO_4$	(25°) ε	ε_0 ber.*)
0,0466	13,88	0,309	0,3021	0,299
0,00977	43,5	"	0,3232	0,306
0,00198	100	"	0,3430	0,313
0,0104	31	0,1235	0,3076	0,316
0,0384	1,01	0,0885	0,2620	0,324

Die Pt-Elektrode war somit +Elektrode, As^V gibt Ladungen an den Wasserstoff ab. In saurer Lösung ist also die reduzierende Kraft der arsenigen Säure nur gering, bezw. Arsensäure wirkt oxydierend.

Da die Lösungen der Arsenite infolge von Hydrolyse stets alkalisch sind, wirken Arsenitlösungen stark reduzierend. Sie oxydieren sich bereits an der Luft, reduzieren ammoniakalische Silbersalzlösungen zu metallischem Silber und führen Cu^{II} in Cu^I über. Jod wird in alkalischer Lösung quantitativ zu Jod-Ionen reduziert, während in saurer Lösung die inverse Reaktion partiell erfolgt.*)

Arsenpentafluorid, AsF_5, wurde zuerst von Moissan[57a]) bei der Einwirkung von Fluor auf flüssiges AsF_3 in kleinen Mengen erhalten. Neuerdings erhielten es Ruff und Graf[57]) bei der Umsetzung von AsF_3 mit Antimonpentafluorid in Gegenwart von Brom:

$$2SbF_3 + AsF_3 + Br_2 = 2SbF_4Br + AsF_5.$$

Die Individualität des Antimonbromfluorid ist jedoch nicht sichergestellt.

Arsenpentafluorid ist ein farbloses Gas, das sich bei —53° zu einer klaren, schwach gelblichen Flüssigkeit verdichtet. Erstarrungspunkt —80°. Der feste Stoff bildet eine weiße Masse. Das Gas ist löslich in Wasser und Alkali. An der Luft bildet es mit dem Wasserdampf weiße Wolken. Die Dichte des Gases wurde im Mittel zu 132,6 ($O_2 = 32$) gefunden, ihr für AsF_5 berechneter Wert ist 170,25.

Das Gas greift Glas bei Abwesenheit von Feuchtigkeit in der Kälte nicht, stets aber in der Wärme unter Bildung von SiF_4 an. Mit Zn, F_2, Bi, namentlich aber mit Pb und Hg tritt es in Reaktion. Das gleiche gilt von zahlreichen organischen Substanzen.[57])

Doppelverbindungen des Arsenpentafluorids (Marignac[144])). Diese Verbindungen sind überaus löslich und nur schwierig in Kristallform zu erhalten. In trockenem Zustande sind sie recht beständig, während sie sich in gelöstem unter allmählicher Entwicklung von Fluorwasserstoff hydrolytisch spalten und Oxyfluoride bilden. Ihre Komplexbeständigkeit muß sehr groß sein, da die Ausfällung des Arsens aus den Lösungen dieser Salze durch Schwefelwasserstoff nur sehr langsam vor sich geht, selbst nach zwei Tagen noch nicht vollständig ist, zweitens aber auch, weil das einfache Pentafluorid recht unbeständig ist. Es wurden nur Kaliumsalze dargestellt.

$2AsF_5 \cdot 2KF \cdot H_2O$ entsteht, wenn man arsensaures Kalium in einem Überschuß von Fluorwasserstoff auflöst. Kleine, aber deutliche Kristalle, in Gestalt von kurzen Prismen oder Tafeln, oder in sehr dünnen rhombischen Tafeln.

$AsF_5 \cdot 2KF \cdot H_2O$ entsteht, wenn man zur Lösung des vorigen Salzes oder von $AsOF_3 \cdot KF \cdot H_2O$ (s. u.) einen Überschuß von Fluorkalium und Fluor-

*) vgl. den Nachtrag S. 551.

wasserstoff zusetzt. Dicke, glänzende, an der Luft beständige rhombische Prismen.

Basische Doppelpentafluoride, $AsOF_3 \cdot KF \cdot H_2O$, bilden sich, wenn man Kaliumarsenat in einer ungenügenden Menge H_2F_2 löst. Auch entsteht es durch Hydrolyse aus $2AsF_5 \cdot 2KF \cdot H_2O$. Spitze rhombische Blätter.

$AsOF_3 \cdot AsF_5 \cdot KF \cdot 3H_2O$ wird erhalten beim Zusatz von KF zur Lösung des vorigen Salzes sowie durch Hydrolyse der Lösung von $AsF_5 \cdot 2KF \cdot H_2O$.

Arsenpentachlorid. Mit Versuchen zur Darstellung dieser Verbindung haben sich bereits seit längerer Zeit verschiedene Forscher befaßt, doch ist es erst vor wenigen Jahren gelungen, das Pentachlorid zu erhalten. Hurtzig und Geuther[137]) behandelten arsenige Säure mit Phosphorpentachlorid, Magerhofer[138]) leitete Chlor in Arsentrichlorid bei —10°, Janovsky[139]) ließ Phosphorpentachlorid auf AsH_3 bei 0° einwirken, doch hatten alle Versuche ein negatives Resultat. Ein von Dumas[140]) als $AsCl_5$ bezeichnetes Produkt wurde von Capitaine[141]) als ein Gemisch von As_2O_3 und $AsCl_3$ identifiziert. Cronander[142]) versuchte die Doppelverbindung $AsCl_5 \cdot PCl_5$ darzustellen, da die entsprechende Sb-Verbindung bekannt ist, erhielt aber nur $AsCl_3 \cdot PCl_5$. Baskerville und Bennet[143]) erhielten endlich die Verbindung beim Einleiten eines trockenen Chlorstromes in Arsentrichlorid, das mit fester CO_2 gekühlt wurde. Das feste $AsCl_3$ (Schmelzpunkt —18°) ging dabei in eine grünliche Flüssigkeit über. Durch Erwärmen auf —31° wurde das überschüssige Chlor abdestilliert (Siedepunkt —33,6°). Die zurückbleibende Flüssigkeit entsprach der Zusammensetzung $AsCl_5$. Steigerte man die Temperatur über —28°, so gab die Verbindung merklich Chlor ab.

Die Verbindung erstarrt bei ca. —38 bis 40°; sie ist in Schwefelkohlenstoff und Äther löslich und kristallisiert aus letzterem in gelben Prismen aus. In Berührung mit der Luft entwickelt sie rauchende Dämpfe von feuchter Salzsäure.

Ob eine Analyse der aus Äther gewonnenen Kristalle ausgeführt wurde, ist aus den Angaben von Baskerville und Bennet nicht ersichtlich. Die Existenz von $AsCl_5$ kann daher noch immer nicht als sichergestellt betrachtet werden, indem die auf dem beschriebenen Wege erhaltene Substanz sehr wohl eine Lösung von Cl_2 in $AsCl_3$ sein kann, die zufällig der Zusammensetzung $AsCl_5$ nahe kommt. Eine exakte Feststellung könnte erst auf physikalisch-chemischer Grundlage gewonnen werden.

Während also $AsCl_5$ selbst jedenfalls ein sehr instabiler Stoff ist, sind seine organischen Derivate wesentlich beständiger. In diesen sind ein oder mehrere Cl-Atome des Pentachlorids durch Alkyl- oder Phenylgruppen ersetzt (A. v. Baeyer, Michaelis).

Arsenpentajodid. Sloane[145]) versuchte diese Verbindung darzustellen, indem er Jod mit AsJ_3 in wechselnden Verhältnissen auf 190° erhitzte. War das Verhältnis As:J = 1:7, so ergab die Analyse des entstehenden Körpers As:J = 1:5, während dies bei anderen Mengen der angewandten Stoffe nicht der Fall war. Sloane glaubte die Verbindungen AsJ_5 auf diese Weise erhalten zu haben, doch ist es höchstunwahrscheinlich, daß ein chemisches Individuum vorlag, zumal beim Lösen des Stoffes in Schwefelkohlenstoff stets AsJ_3 mit Jodkristallen gemischt auskristallisierte.

Arsenpentoxyd, As_2O_5. Das höhere Oxyd des Arsens läßt sich nicht wie das des Phosphors durch Verbrennen des Elements im Sauerstoffstrom

darstellen, die Verbrennung führt nur bis zum Trioxyd. Man ist darauf angewiesen, dasselbe durch Entwässern von Arsensäure zu bereiten. Man erhält es aus dieser bei schwacher Rotglut.

Das Arsenpentoxyd ist eine weiße amorphe Masse, welche bei höherer Temperatur schmilzt und zu einer glasähnlichen, durchsichtigen Masse erstarrt. Ihr mittleres spezifisches Gewicht bei mittleren Temperaturen ist 4,086.[76]) Andere Messungen haben zu niedrigeren Werten geführt.

Im dampfförmigen Zustand kennt man das Arsenpentoxyd nicht, da es beim Vergasen eine fast vollständige Dissoziation in Sauerstoff und Arsentrioxyd erleidet. Die Bildungswärme des Arsenpentoxyds aus diesen beiden Stoffen ($A_2O_3 + O_2$) beträgt 32,4 Cal.

Bei der Bildung des festen Stoffes aus den Elementen ($2As + 5O$) werden 219,4 Cal in Freiheit gesetzt.[72a])

Über das Molekulargewicht des Arsenpentoxyds läßt sich nichts aussagen, da man weder die Dampfdichte zu bestimmen vermag, noch auch ein Lösungsmittel für das Pentoxyd kennt, in dem es sich ohne Veränderung auflöst.

Durch reduzierende Agenzien wird je nach Umständen Arsentrioxyd oder freies Arsen gebildet, zuweilen, bei der Einwirkung von Metallen, entstehen auch Arsenide. Chlorwasserstoff wird bei höheren Temperaturen zum Teil in Chlor übergeführt, für die Reaktion gilt die folgende Gleichung:

$$As_2O_5 + 10HCl \longrightarrow 2AsCl_3 + 5H_2O + 2Cl_2.$$

Phosphorpentachlorid setzt sich dementsprechend mit Arsenpentoxyd in folgender Weise um:

$$As_2O_5 + 5PCl_5 = 2AsCl_3 + 5POCl_3 + 2Cl_2.$$

Schwefelwasserstoff gibt bei der Einwirkung Arsenpentasulfid und Wasser.

Arsenpentoxyd ist das Anhydrid der Arsensäure. Es zerfließt an feuchter Luft allmählich zu diesem Hydrat.

Arsensäure. Verbindungen der Arsensäure sind in der Natur nicht selten. Eine ganze Reihe von arsensauren Salzen kommt als Mineralien vor (vgl. Tabelle S. 540).

Die freie Säure selbst erhält man, wenn Arsen oder Arsentrioxyd mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wird. Unter Entwicklung großer Mengen von Stickstofftrioxyd erfolgt die Oxydation zu Arsensäure.

Der Abdampfrückstand kann durch Kristallisation aus wenig Wasser gereinigt werden. Aus der sirupösen Lösung scheiden sich in der Kälte Kristalle aus, welche farblos und meist sehr klein sind. Unter Umständen jedoch gelingt es, schöne, große, wohlausgebildete, prismatische oder tafelförmige Kristalle zu erhalten. Sie enthalten Kristallwasser, das Hydrat hat die Zusammensetzung $2H_3AsO_4 \cdot H_2O$. Diese Verbindung ist sehr hygroskopisch.

Bei höherer Temperatur schmilzt sie in ihrem Kristallwasser, welches sich bereits bei 100° vollständig vertreiben läßt.

Beim Erwärmen auf 140—180° geht weiteres Wasser weg, zwei Moleküle Säure spalten ein Molekül Wasser ab und es entsteht die Pyroarsensäure $H_4As_2O_7$. Diese bildet harte, glänzende Kristalle und löst sich mit starker Wärmeentwicklung in Wasser auf, wobei sie sich wieder hydratisiert.

Die Pyroarsensäure läßt sich bei 200° noch weiter entwässern, sie wird bei dieser Temperatur teigartig und erstarrt beim Abkühlen zu einer weißen, perlmutterglänzenden Masse, welche die Zusammensetzung der Metaarsensäure $HAsO_3$ zeigt.

Auch der letzte Wasserstoff läßt sich in der Form von Wasser abspalten,

beim scharfen Trocknen besteht der Rückstand schließlich nur noch aus dem Anhydrid As_2O_5.

Alle diese wasserärmeren Verbindungen lösen sich in Wasser zu Arsensäure auf, die Pyro- und Metasäure kennt man in Lösung nicht. Die Hydratationswärme $As_2O_5 + 3H_2O$ beträgt 6,80 Cal, die Lösungswärme von H_3AsO_4 in Wasser —0,4 Cal (Thomsen[72a])).

Die Löslichkeit in Wasser ist eine sehr große, auch Glyzerin soll imstande sein, bei gewöhnlicher Temperatur 20 Teile Arsensäure aufzunehmen.

Dichten der wäßrigen Arsensäurelösungen bei 15° nach Schiff[93]):

Proz. H_3AsO_4	spez. Gew.	Proz. H_3AsO_4	spez. Gew.
7,5	1,0495	30,0	1,2350
10,0	1,1052	45,0	1,3973
22,5	1,1606	67,4	1,7346

die ganz konzentrierte, sirupöse Lösung besitzt die Dichte 2,550.

Die verdünnten Lösungen schmecken sauer, reagieren stark auf blaues Lackmuspapier und lösen Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf. Arsenwasserstoff wird bei dieser Gelegenheit nur entwickelt, wenn andere starke Säuren, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, zugegen sind.

Die Arsensäure gehört ihrer elektrischen Leitfähigkeit zufolge unter die mittelstarken Säuren.

Molekulares Leitvermögen bei 25°:

v	Λ	v	Λ
8	73,1	128	201,4
16	95,6	256	243,7
32	125,5	512	282,6
64	160,6	1024	310,4

Sie ist etwas schwächer als die Phosphorsäure, wie sich bei der Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit und bei der Zuckerinversion[95]) gezeigt hat. Setzen wir die für Salzsäure bei den entsprechenden Messungen sich ergebenden Wert der Säurestärke gleich 100, so ergeben sich für Arsensäure und Phosphorsäure die Werte:

	Elektr. Leitfähigkeit der Normallösung	Zuckerinversion
Arsensäure	5,38	4,81
Phosphorsäure	7,27	6,21

In der Lösung sind vorzugsweise neben den Wasserstoffionen die Ionen H_2AsO_4' enthalten, die weiteren Produkte der elektrolytischen Spaltung, die Ionen $HAsO_4''$ und AsO_4''' treten gegen die ersten vollständig zurück.

Auch die Neutralisationswärme spricht dafür, daß die elektrolytische Dissoziation der Arsensäure keine sehr große ist. Sie wurde von Thomsen ($H_3AsO_4 + 3NaOH$) zu 35,9 Cal bestimmt.[95a])

Chemisches Verhalten. Die Arsensäure besitzt oxydierende Eigenschaften, sie ist früher als Oxydationsmittel, namentlich in der Fabrikation der Anilinfarben, der Rosanilinfarbstoffe vielfach verwendet worden.

Sie führt schweflige Säure in Schwefelsäure über und geht dabei selbst in arsenige Säure über. Eigentümlich ist auch ihr Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure, es wird dabei Chlor entwickelt und Arsentrichlorid gebildet. Diese Reaktion ist umkehrbar, denn beim Einleiten von Chlor in eine wäßrige Lösung von Arsentrichlorid entsteht Arsensäure. Ob der Prozeß in dem

einen oder dem anderen Sinne verläuft, hängt von der Konzentration der Salzsäure und der Arsensäure ab.

Natürlich wird die Arsensäure auch von den Stoffen reduziert, welche arsenige Säure bezw. ihr Anhydrid in Arsen oder Arsenwasserstoff überzuführen vermögen. Die Reaktion mit einer salzsauren Lösung von Zinnchlorür verläuft bei der Arsensäure genau wie bei der niedrigeren Oxydationsstufe unter Abscheidung von braunem Arsen; Wasserstoff im status nascens, liefert Arsenwasserstoff usf.

Auch Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, daneben entsteht Schwefeltrisulfid, in der Wärme unter Einhaltung besonderer Bedingungen gelingt es aber auch, Arsenpentasulfid zu erhalten.

Beim Glühen mit Kohle oder mit Cyankalium erhält man metallisches Arsen.

Bei der Bildung der Verbindung aus ihren Elementen wird eine Wärmemenge von 215,6 Cal frei, erfolgt die Bildung in wäßriger Lösung 215,4 Cal. Die Oxydation von Arsentrioxyd in Gegenwart von Wasser liefert 78,3 Cal.[95b])

Salze. Da die Arsensäure eine dreibasische Säure ist, so existieren auch drei Salzreihen, primäre, sekundäre und tertiäre Salze. Die Lösungen der ersten Gruppe reagieren sauer, während die der beiden letzten alkalische Reaktion zeigen. Wir begegnen hier denselben Verhältnissen, wie wir sie von den Phosphaten her kennen.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der Phosphate vollkommen analog. Die Ähnlichkeit der Säuren geht so weit, daß korrespondierende Salze gleiche Kristallformen besitzen. Man hat ja an den Arseniaten und Phosphaten zuerst den Isomorphismus studiert.

Besonders charakteristisch von den Salzen sind das rotbraune Silberarseniat und das schwerlösliche Magnesiumammoniumarseniat, welches zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure Verwendung findet. Im übrigen sind die Salze in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Arsenate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
K_3AsO_4	farblos	krist.	sehr leicht in Wasser
K_2HAsO_4	"	?	"
KH_2AsO_4	"	quadratisch	bei 6° 1 : 5,3
$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$	farblos	krist.	1 : 3,5. Schmelzp. 86°
$Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$	"	isomorph mit dem Phosphat	—
$Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$	"	"	—
$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O$	"	"	sehr leicht löslich
$NaKHAsO_4 \cdot 8H_2O$	"	—	—
$Na_3AsO_4 \cdot NaF \cdot 12H_2O$	"	reg. Oktaeder	bei 25° 1 : 9,5; 75° 1 : 2
$Li_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$	weiß	pulv. Niederschlag	schwerlöslich in Wasser
$LiH_2AsO_4 \cdot 1{}^1/_2H_2O$	"	rhomb. Prismen	durch Wasser zerlegt
$(NH_4)_3AsO_4 \cdot 3H_2O$	farblos	leicht verwitternde Kristalle	leichtlöslich in Wasser
$(NH_4)_2HAsO_4$	"	—	"
$NH_4 \cdot H_2AsO_4$	"	—	"
$NH_4 \cdot Na \cdot H \cdot AsO_4 \cdot 4H_2O$	"	—	"
$(NH_4)_2NaAsO_4 \cdot 4H_2O$	"	schwach glänzende Kristallblättchen	"

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
$CaHAsO_4$ (Pharmakolith)	weiß	—	unlöslich in Wasser
$Ca_3(AsO_4)_2$	"	Niederschlag	"
$CaH_4(AsO_4)_2$	—	—	löslich in Wasser
$Ca(NH_4)_2H_2(AsO_4)_2$	farblos	kristallisierbar	—
$CaNH_4AsO_4$			
$SrHAsO_4$	weiß	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Ba_3(AsO_4)_2$	weiß	kleine oktaedr. Kristalle	unlöslich in Wasser
$BaHAsO_4$	"	kristallisierbar	"
$BaH_4(AsO_4)_2$	—	"	löslich in Wasser
$BaNH_4AsO_4 . \frac{1}{2}H_2O$	—	—	—
$Ba(NH_4)_2H_2(AsO_4)_2$	—	—	—
$MgHAsO_4 . 6\frac{1}{2}H_2O$	weiß	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$MgNH_4AsO_4 . 6H_2O$	"	kristallinisch	unl. in Ammoniaklösung
$Mg_5H_2(AsO_4)_4 . Ca_5H_2(AsO_4)_4 . 10H_2O$ (Pikropharmakolith.)	—	—	—
$MgKAsO_4$	weiß	—	durch Wasser zerlegt
$Cu_5H_2(AsO_4)_4 . 2H_2O$	grün	Pulver	löslich in starken Säuren und Ammoniak
$Cu_3(NH_3)_6(AsO_4)_2 . 7H_2O$	himmelblau	Prismen	—
$Cu(OH)AsO_4 . 7H_2O$ Euchroit	—	—	—
$Cu_2(OH)AsO_4$ Olivenit	—	—	—
$Cu_5(OH)_4(AsO_4)_2 . 8H_2O$ Kupferschaum	—	—	—
$Cu_5(OH)_4(AsO_4)_2$ Erinit	—	—	—
$Cu_3(OH)_3AsO_4$ Strahlerz	—	—	—
$AgAsO_4$	dunkelrotbraun	amorph	löslich in Säuren und Ammoniak
$Zn_3(AsO_4)_2 . 3H_2O$	weiß	gallertartig	unlöslich in Wasser
$Zn_3(AsO_4)_2\ 4H_2O$	"	Sinter	—
$ZnHAsO_4$	"	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$ZnH_4(AsO_4)_2$	farblos	quadrat. Kristalle	—
$Zn_2 . OH . AsO_4$ Adamin	—	—	—
$Cd_5H_2(AsO_4)_4 . 4H_2O$	weiß	krist. Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Cd_3(AsO_4)_2 . 3H_2O$			
$Pb_3(AsO_4)_2$	weiß	amorph.	unlöslich in Wasser
$PbHAsO_4$	"	"	—
Hg_3HAsO_4	gelblich weiß	amorph.	unlöslich in Wasser und Essigsäure; löslich in Salpetersäure
Quecksilberoxydsalz	hellgelb	"	unlöslich in Wasser
Tl_3AsO_4	weiß	seideglänz. Nadeln	löslich in Wasser
Tl_2HAsO_4	durchsichtig	lange, dünne Nadeln	"
TlH_2AsO_4	"	harte, glänzende Nadeln	leichtlöslich in Wasser
$TlAsO_4 . 2H_2O$	zitronengelb	gelatinös	unlöslich in Wasser

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
$AlAsO_4$	weiß	amorph	unlöslich in Wasser
$SnHAsO_4 . \frac{1}{2}H_2O$ $Sn_2O(AsO_4)_2 \cdot 10 H_2O$	weiß "	amorph "	unlöslich in Wasser "
$Th . HAsO_4$	weiß	flockig	unlöslich in Wasser
$BiAsO_4 . \frac{1}{2}H_2O$	gelblich weiß	flockig	unlöslich in Wasser und Salpetersäure; löslich in Salzsäure
Chromoxydsalz	grün	Niederschlag	—
$(UO)_2H . AsO_4 . 4 H_2O$	gelb	Niederschlag	—
$MnHAsO_4$ $MnH_4(AsO_4)_2$ $MnNH_4AsO_4 . 6 H_2O$	— schwach rosa "	— rechtwinkl. Blättchen schleimiger, bald kristallinisch werdender Niederschlag	unlöslich in Wasser leichtlöslich in Wasser schwerlöslich in Wasser und Ammoniak
Fe-Oxydulsalz? Eisenoxydsalz	— weiß	Niederschlag "	oxydiert sich schnell unlöslich in Wasser
$Ni_3(AsO_4)_2 . 8 H_2O$ (Nickelblüte)	apfelgrün	haarförmige Kristalle	unlöslich in Wasser
$Co_3(AsO_4)_2 . 8 H_2O$ (Kobaltblüte)	rot	Kristalle	"
Pd, Ir, Pt, Rh } Salz	hellgelb, braun, hellbraun, gelblich-weiß	Niederschlag	"

Einige Doppelsalze sind noch zu erwähnen, welche bei Dunkelrotglut durch Umsetzung von Metalloxyden oder Carbonaten mit Alkaliarseniaten entstehen, die mit Chlorkalium-Chlornatriumgemisch zusammengeschmolzen wurden. Es entstehen so Salze, von denen einige natürlich vorkommen, Verbindungen, die von apatitähnlichem Typus sind (Lefèvre[96]). Von Mineralien gehören hierher der Mimetesit und der Pharmakolith.

Wie die Phosphorsäure tritt auch die Arsensäure mit Molybdän- und Wolframsäure zu komplizierten Verbindungen zusammen, welche aber an anderer Stelle, beim Molybdän und Wolfram, beschrieben werden.

Auch Ester der Arsensäure sind bekannt. Man erhält sie durch Umsetzung von Silberarseniat mit Jodalkylen. Der Triäthylester siedet bei 235°.

Arsenpentasulfid, As_2S_5. Das höchste Sulfid des Arsens erhält man am besten durch direktes Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältnis. Den überschüssigen Schwefel beseitigt man durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff.

Auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wäßrige Lösungen von Arsensäure, die mit Salzsäure angesäuert sind, kann man den Stoff erhalten. Indessen müssen besondere Temperaturbedingungen und besondere

Salzsäurekonzentrationen innegehalten werden. Nach R. Bunsen[108]) soll sich aus einer auf 70° erwärmten, schwach salzsauren Arsensäurelösung nur Pentasulfid ausscheiden, diese Methode wird zur quantitativen Bestimmung der Arsensäure häufig benutzt.

In der Kälte beobachtet man in schwach sauren Lösungen zunächst gar keinen Niederschlag, erst nach längerer Zeit erfolgt die Abscheidung eines Gemisches, welches neben Trisulfid und Pentasulfid freien Schwefel enthält (Thiele[110]), Brauner und Tomiček[109])).

Die Anwesenheit einer größeren Salzsäuremenge ist für die Abscheidung reinen Pentasulfids notwendige Vorbedingung. Usher und Travers[111]) haben Untersuchungen über den Einfluß der Salzsäurekonzentration auf die Pentasulfidbildung bei der Wechselwirkung zwischen Schwefelwasserstoff und Arsensäure angestellt. Bei einer Temperatur von 15° und einer Arsenpentoxydkonzentration von 0,3664 Proz. fanden sie folgende Resultate:

Prozente HCl	Zusammensetzung des Niederschlags
1,8	As_2S_5 91 Proz.
7,9	As_2S_5 rein
10,76	As_2S_5 „
14,34	As_2S_5 „
25,10	As_2S_5 58 Proz.
32,27	As_2S_3 rein.

Die Neigung zur Bildung von Trisulfid steigt mit zunehmender Arsensäurekonzentration.

Merkwürdig ist die Tatsache, daß die oxydierenden Wirkungen der Arsensäure gegenüber Schwefelwasserstoff sich nicht nur bei hohen Salzsäurekonzentrationen, sondern auch bei niedrigen bemerkbar machen und daß dazwischen ein Gebiet liegt, in dem sie nicht oder nur schwach zur Geltung kommen. Diese Tatsache steht aber nach den Untersuchungen von Usher und Travers nicht vereinzelt da, auch gegenüber schwefliger Säure zeigt Arsensäure, welche mit 20proz. Salzsäure versetzt ist, langsamere Oxydation, als solche, welche mit 5proz. und mit 32proz. versetzt sind. Dieses Minimum in der oxydierenden Wirkung der Arsensäure ist noch nicht zu erklären.

Die Bildung des Pentasulfids aus der Arsensäure ist eine langsam verlaufende Reaktion. Man hat sich vorzustellen, daß die Sauerstoffatome der Arsensäure allmählich durch Schwefel substituiert werden, daß durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zunächst die Säuren H_3AsSO_3, $H_3AsS_2O_2$, U_3AsS_3O und schließlich H_3AsS_4 gebildet werden. Die letztere zerfällt dann in Pentasulfid und Schwefelwasserstoff. Diese Substitution erfolgt am besten beim schnellen Durchleiten des Schwefelwasserstoffs durch die Arsensäurelösung; tritt Mangel an Schwefelwasserstoff ein, so machen sich die Nebenreaktionen, der Zerfall des Pentasulfids, bemerkbar (Mac Cay[112])).

Das Arsenpentasulfid ist gelb gefärbt, aber heller als das Trisulfid. Es läßt sich wie dieses schmelzen und sublimieren, es ist aber sehr wahrscheinlich, daß der Dampf schon bei 500° eine Dissoziation in Trisulfid und Schwefel erleidet.

In Alkalisulfiden, Alkalien und Ammoniak löst sich das Sulfid unter Bildung von Sulfarseniaten bezw. Sulfoxyarseniaten auf (s. d.).

Sulfarsensäure oder Thioarsensäure. Die freie Sulfarsensäure ist ebensowenig bekannt, wie die freie sulfarsenige Säure. Ihre Salze dagegen

können auf verschiedenen Wegen dargestellt werden. Die der Alkalien erhält man, wenn Arsenpentasulfid mit Alkalisulfiden oder wenn Arsentrisulfid mit Alkalipolysulfiden behandelt wird. Neben Sulfoxyarseniaten bilden sie sich bei der Einwirkung von wäßrigen Alkalien auf Arsenpentasulfid oder bei der von Schwefelwasserstoff auf arsensaure Salze. Sie entstehen auch in Abwesenheit von Wasser, beim Zusammenschmelzen von Arsenpentasulfid mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalimetalle.

Auch hier bestehen verschiedene Salzreihen. Außer den Orthosulfarseniaten R_3AsS_4 kennt man auch solche, welche sich von der Pyrosulfarsensäure $[M_4As_2S_7]$ und solche, welche sich von der Metaarsensäure $[MAsS_3]$ ableiten.

Die Salze der Schwermetalle kann man leicht durch Umsetzung der Alkalisalze mit Schwermetallsalzen erhalten. Das Natriumsalz $Na_3AsS_4 . 8H_2O$ ist für diese Zwecke besonders geeignet, da es gut kristallisiert und leicht in reinem Zustande zu bekommen ist.[114])

Die Schwermetallsalze sind meist schwerlösliche, gefärbte Niederschläge.

Merkwürdig verhält sich das Silbersalz. Versetzt man Silbernitratlösung mit einem Überschuß von Sulfarseniat, so bildet sich Schwefelsilber. Fügt man aber allmählich Silberlösung zu Sulfarseniat in Gegenwart von Cyankalium, so wird ein Atom Schwefel abgespalten und es resultiert das Silbersalz der sulfarsenigen Säure, der sog. Proustit Ag_3AsS_3.

Die Zusammenstellung der Sulfarseniate findet sich in der folgenden Tabelle.

Sulfarseniate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
$K_4As_2S_7$	gelb	zähe Masse	sehr leicht in Wasser löslich
K_3AsS_4	"	kristallinisch	schwerlöslich in Alkohol
$KAsS_3$	"	—	löslich in Alkohol
$Na_4As_2S_7$	zitronengelb	—	wie das K-Salz
$Na_3AsS_4 . 8H_2O$	weiß	Kristallschuppen polymorph 1. sechsseit. Prismen 2. vierseitige " (rhombisch) 3. Oktaeder "	"
NaK-Salz	gelblich	regelmäßig vierseitige Tafeln	—
Li-Salz	wie das Kaliumsalz	—	—
$(NH_4)_4As_2S_7$	kann nicht rein erhalten werden	—	—
$(NH_4)_3AsS_4$	farblos	Prismen	schwerlöslich in Alkohol
$(NH_4)_3Na_3(AsS_4)_2$	gelblich	sechsseitige Prismen	—
$Ca_2As_2S_7$	—	—	sehr leichtlöslich
$Ca_3(AsS_4)_2$	weiß	Fällung	schwerlöslich in Alkohol
$Ba_2As_2S_7$	—	—	zersetzt sich beim Eindampfen
$Ba_3(AsS_4)_2$	weiß	krist. Pulver	schwerlöslich in Alkohol
$Mg_2As_2S_7$	gelblich	kristallinisch	sehr leichtlöslich in Wasser
$Mg_3(AsS_4)_2$	—	strahlig kristallinisch	durch Alkohol zersetzt

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeitsverhältnisse
$Zn_3(AsS_4)_2$	lichtgelb	Flocken	—
$NaZnAsS_4 \cdot 4H_2O$	gelblich	kristallinisch	in heißem Wasser unter Zersetzung löslich
Cu_3AsS_4	dunkelgrau	"	—
$Cu_3(AsS_4)_2$	rotbraun	Niederschlag	—
$Au_4(As_2S_7)_3$	rotbraun	—	in Wasser löslich
$Hg_3(AsS_4)_2$	olivengrün	Niederschlag	—
$Hg_2A_2S_7$	dunkelgelb	"	—
$(Hg_2)_2As_2S_7$	schwarz	"	—
$Ce_4(As_2S_7)_3$	gelblich weiß	Niederschlag	—
$Ce_2As_2S_7$	schön gelb	"	—
$Ce_3(AsS_4)_3$	schön gelb		
$(US)_4As_2S_7$	schmutzig gelb	"	im Überschuß der Alkalisalze löslich
$Mn_2As_2S_7$	—	—	in viel Wasser löslich
Nickelsalz	dunkelbraun	Niederschlag	—
$Co_2As_2S_7$	braun	"	—
$Fe_4(As_2S_7)_3$	graugrün	"	im Überschuß der Alkalisalze löslich
$Fe_2As_2S_7$	dunkelbraun	"	"
Platinsalz	—	"	in Wasser löslich

Sulfoxyarsenate. Außer den Sulfarsenaten kennt man Salze von drei anderen schwefelhaltigen Abkömmlingen der Arsensäure, in denen der Sauerstoff nur teilweise durch Schwefel ersetzt ist. Es sind das die Salze der Sulfoxyarsensäuren M_3AsO_3S, $M_3AsO_2S_2$ und M_3AsOS_3, die Mono-, Di- und Trisulfoxyarsenate. Außer ihnen existieren dann noch einige komplizierte zusammengesetzte Verbindungen.

Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Bildungsweisen für die Sulfoxyarsenate.

Am längsten bekannt ist die Entstehung des Kaliumsalzes der Monosulfoxyarsensäure (H_2KAsSO_3) bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das sekundäre Kaliumarsenat (Bouquet und Cloez[119]). Des weiteren erhält man Salze durch Addition von Schwefel an Arsenite, z. B. beim Kochen von Natriumarsenit mit Schwefel, ferner durch Einwirkung von Natriumpolysulfid auf ein Gemisch von Arsentrioxyd und Arsentrisulfid.

In der letzten Zeit ist die Einwirkung von Alkalien auf Arsenpentasulfid vielfach zur Darstellung der Sulfoxyarsenate benutzt worden. Bei dieser Reaktion bilden sie sich neben Sulfarsenaten. Hierbei entstehen nebeneinander Mono- und Disulfoxyarsenate (Mc Cay[120]; Weinland und Lehmann[119]). Salze der Trisulfoxyarsensäure erhält man bei der Einwirkung von Magnesiumhydroxyd auf das Arsenpentasulfid, bei Zimmertemperatur (Mc Cay und Foster[123]).

Die Trennung der Mono- und Disulfoxyarsenate erfolgt durch die Strontiumsalze. Das Strontiummonosulfoxyarsenat ist in Wasser schwer löslich, während das Disulfoxyarsenat in Lösung bleibt. Durch Fällen mit Chlorbarium erhält man aus der Lösung das Bariumdisulfoxyarsenat (Mc Cay[112]).

Das Natriumsalz der letzteren Säure entsteht auch beim Kochen von Natriummetaarsenit mit Natriumdisulfid nach der Gleichung

$$AsO_2Na + Na_2S_2 = Na_3AsO_2S_2 .$$

Aus dem Magnesiumsalz der Trisulfoxyarsensäure erhält man das Natriumsalz, wenn man zu der Lösung vorsichtig Natriumhydroxyd setzt. Aus der so von Magnesium befreiten Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol das Natriumsalz in hübschen Kriställchen aus. Das Bariumsalz ist leichter löslich als das der Disulfoxyarsensäure (W. Foster jr.[122]).

Es nimmt also sowohl bei den Strontium- als bei den Bariumsalzen die Löslichkeit mit steigendem Schwefelgehalt zu.

Läßt man Magnesiumhydroxyd bei 70^0 auf das Arsenpentasulfid einwirken, so erhält man nicht Tri-, sondern Disulfoxyarsenate, bei noch höherer Temperatur entsteht das Monosulfosalz. In den Lösungen der Trisulfoxyarsenate erfolgt allmählich Reaktion in dem Sinne

$$2Na_3AsS_3O \longrightarrow Na_3AsS_4 + Na_3AsS_2O^2$$
$$3Na_3As_2O_2S_2 \longrightarrow Na_3AsS_4 + 2Na_3AsSO_3$$
$$4Na_3AsSO_3 \longrightarrow Na_3AsS_4 + 3Na_3AsO_4 ,$$

so daß jederzeit alle diese einzelnen Verbindungen in den Lösungen enthalten sind, ihr Mengenverhältnis hängt von den Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen ab, infolgedessen sind die Angaben der verschiedenen Autoren über die Ausbeuten an den einzelnen Salzen so äußerst schwankend.

Merkwürdigerweise liefert auch die Behandlung von Arsentrioxyd mit Schwefelnatrium Sulfarsenate. Es entsteht als Nebenprodukt bei dieser Reaktion, wenn man das Verhältnis $2Na_2S : As_2O_3$ innehält, ein starker Niederschlag von elementarem Arsen. Das Filtrat erstarrt zu einem Kristallbrei, in dem neben Natriumarsenat sämtliche möglichen Sulfoxyarsenate enthalten sind.

Noch andere Produkte ergibt die Reaktion zwischen Arsentrioxyd und Natriumsulfhydrat (Verhältnis $1 As_2O_3$ zu $2 NaHS$). Beim Erwärmen bildet sich Arsendisulfid und das Filtrat liefert beim Behandeln mit Alkohol zwei Schichten, die wäßrige enthält die Verbindung $Na_2HAsSO_3 \cdot 8H_2O$. Die alkoholische Lösung enthält ein granatrotes Salz. $Na_8As_{18}S_{24}O_7 \cdot 30H_2O$, welches sich mit Wasser unter Abscheidung von Arsentrisulfid mit Säuren unter Abscheidung desselben Körpers und Bildung von arseniger Säure umsetzt.

Die bekannten Sulfoxyarsenate zeigt folgende Tabelle.

Sulfoxyarsenate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit	Beobachter
Monoreihe				
$Na_3AsSO_3 \cdot 12H_2O$	farblos	säulenförmig	l. l. in Wasser	Preis[114]); Mac Cay[120]); Weinland und Rumpf[118])
K_3AsSO_3	„	glänz. Blättchen	sehr hygroskopisch	Preis[114])
$Na_2HAsSO_3 . 8H_2O$	„	tafelförmig asymmetrisches System	l. l. in Wasser	„

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit	Beobachter
$(NH_4)_3AsSO_3 . 4 H_2O$	farblos	kleine seidenglänzende Kriställchen	sehr l., zersetzt sich unter NH_3-Verlust	Weinland u. Rumpf[118]; Mac Lauchlan[121])
$(NH_4)_2HAsSO_3$	"	kristallinisch	"	"
$NaSrAsSO_3 . 8:5 H_2O$	"	"	schwer löslich	"
$Pb(AsO_3S)_2$	weiß, wird allmählich schwarz	amorpher Niederschlag	—	—
$Hg_3(AsO_3S)_2$	gelblichweiß	"	—	—
Disulfoxyreihe				
$Na_3AsS_2O_2 . 11 H_2O$	farblos	flachprismatische, radial gruppierte Nadeln oder große Tafeln	l. l. in Wasser	Preis[114]); Mac Cay[120]); Weinland und Lehmann[119])
$Ba_3(AsO_2S_2)_2 . 4 H_2O$	"	kristallinischer Niederschlag	schwer löslich	Preis[114])
$Na_3AsOS_3 . 11 H_2O$	"	farnkrautähnliche Kristalle	sehr l. l. in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol	Mac Cay u. Foster[122])
$NaSrAsOS_3 . 10 H_2O$	"	kristallinisch	zersetzlich	"
$Ca_3(AsOS_3)_2 . 20 H_2O$	"	Nadeln		
$K_3AsOS_3 . 7 H_2O$	gelb	unter -6^0 fest	ölig	"
$KBaAsOS_3 . 7 H_2O$	"	kleine Kristalle	—	"
$Na_8As_{18}S_{24}O_7 . 30 H_2O$	granatrot	hexagonale Täfelchen	durch Wasser unter Abscheidung von Arsensulfid zersetzt	H. Nilson[117])
$Na_2Ba_7As_5S_{14}O_7 . 12 H_2O$	—	—	—	Mac Cay u. Foster[122])
$Na_{12}As_4S_5O_{11} . 48 H_2O$	farblos	säulenförmig verwachsen	relativ schwer löslich	Preis[114])

Arsenpentaselenid, As_2Se_5, ist erst in neuerer Zeit von Clever und Muthmann[123]), sowie durch Szarvasy[130]) dargestellt und hinsichtlich seiner Eigenschaften studiert worden. Man kann das Pentaselenid in gleicher Weise wie die niedrigeren Selenide durch Zusammenschmelzen der Elemente im richtigen Verhältnis darstellen. Passend führt man die Reaktion mit einem kleinen Überschuß von Selen in einem mit Stickstoff gefüllten Kölbchen bei 400^0 aus. Die leicht bewegliche schwarze Schmelze erstarrt zu einem schwarzen, lebhaft glänzenden, sehr spröden Körper von muschligem Bruch, einem Gemenge von Arsenpentaselenid und Selen.

Durch Vakuumdestillation lassen sich die Bestandteile voneinander

trennen, doch ist zur Reindarstellung des Selenids eine mehrfache Wiederholung der Destillation durchaus notwendig. Die Kristallisation des Stoffes ist bisher nicht gelungen.

Das Arsenpentaselenid läßt sich weiter auf nassem Wege durch Zersetzung der Oxyselenoarsenate und Selenoarsenate gewinnen. Zersetzt man eine wäßrige Lösung des Kaliumoxyselenoarsenats ($K_6As_2Se_5O_3 \cdot 10H_2O$) durch Säure, so fällt das Pentaselenid als rotbrauner Niederschlag aus der Lösung aus (Clever und Muthmann). Nach dem Trocknen stellt es ein zartes Pulver von rotbrauner Farbe dar.

Bei hohen Temperaturen läßt sich der Stoff vergasen. Zur Ermittlung der Molekulargröße hat Szarvasy[130] die Dampfdichte bestimmt und folgende Werte erhalten.

Temperatur	Dampfdichte
750— 800⁰	9,531—9,652
1050—1100⁰	6,16 —6,27.

Der theoretische Wert für As_2Se_5 beträgt 18,84. Die Verdampfung geht also nicht ohne Zersetzung vor sich, es läßt sich aber nicht mit Sicherheit entscheiden, welche Dissoziationsprodukte dabei entstehen.

Das Pentaselenid ist völlig geruch- und geschmacklos und in fast allen indifferenten Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff usw., unlöslich. Durch konzentrierte Säuren wird es sehr langsam angegriffen, nur rauchende Salpetersäure führt es rasch in selenige und Arsensäure über.

Dagegen wird es durch Alkalien, auch durch Ammoniak mit gelblichgrüner Farbe gelöst und aus diesen Lösungen beim Ansäuern unverändert wieder ausgefällt. Eigenartig ist das Verhalten gegen Alkalicarbonate. Das Pentaselenid löst sich in heißen Carbonatlaugen mit brauner Farbe auf und scheidet sich beim Abkühlen anscheinend unverändert wieder aus.

Arsenselenosulfide. Arsentriselendisulfid, $As_2Se_3S_2$, und das Arsendiselentrisulfid, $As_2Se_2S_3$, sind von Szarvasy[130] aufgefunden worden.

Arsentriselendisulfid, $As_2Se_3S_2$, entsteht beim Zusammenschmelzen von Realgar und Selen im Verhältnis $As_2S_2:3Se$ in einer mit Stickstoff gefüllten Röhre. Das Produkt läßt sich durch öftere Vakuumdestillation reinigen. Die Substanz ähnelt in ihrem gesamten Verhalten sehr stark dem Arsenpentaselenid, sie stellt eine schwarze, lebhaft glänzende Masse von muschligem Bruche dar, welche in dünner Schicht mit purpurroter Farbe durchscheinend ist. Sie schmilzt bei 240⁰.

Der Dampf zeigt zwischen 550 und 600⁰ die Dichte 11,35, während der theoretische Wert für $As_2Se_3S_2$ 15,59 beträgt. Daraus geht hervor, daß der Dampf bei der angegebenen Temperatur Dissoziation erleidet.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung nahezu unlöslich. Dagegen löst sie sich leicht in Alkalihydroxyden und Sulfhydraten mit gelber Farbe auf unter Bildung selen- und schwefelhaltiger Derivate der Arsensäure.

Aus der Lösung in Natronlauge wird das Selenosulfid durch Säuren unverändert als ein rotes Pulver ausgefällt.

Arsendiselentrisulfid, $As_3Se_2S_3$, bildet sich durch Zusammenschmelzen von Selen und Arsentrisulfid in einer mit Stickstoff gefüllten Röhre und läßt sich durch öftere Vakuumdestillation reinigen.

Auch auf nassem Wege kann man die Substanz erhalten. Man löst

Formel	Darstellung	Kristallform	Farbe	Löslichkeit	Zersetzung mit Säuren liefert	Beobachter
$Na_3AsSe_4 . 9H_2O$	aus NaOH u. As_2Se_3; durch Methylalkohol gefällt	Nadeln	rubinrot	leicht in Wasser (Lösung gelblichbraun)	As_2Se_5	Szarvasy
$KAsSe_3 . 2H_2O$	aus K_2Se und As_2Se_3; in Alkohol filtriert	Prismen, Doppelbrechung gerade Auslöschung	rotgelb bis rotbraun, starker Glanz	schwer l. in kaltem, leicht l. heißem Wass.	As_2Se_3 neben SeH_2	Clever und Muthmann
$Na_3AsSe_3 . 9H_2O$	aus Na_2Se und As_2Se_3	reg. Tetraeder	orange- bis rubinrot	l. l. in Wasser (braun)	As_2Se_3, Se und SeH_2	"
$K_6As_2Se_3O_3 . 10H_2O$ (sehr zersetzlich)	As_2Se_3 und KOH (Eiskühlung) Alkoholfällung	verfilzte Nädelchen	farblos	leicht l. in Wasser	As_2Se_3	"
$Na_{12}As_2Se_3O_8 . 50H_2O$	As_2Se_3 und NaOH Alkoholfällung	große Prismen	"	"	$SeSe_3$	"
$Na_3AsO_3Se . 12H_2O$	As_2Se_3 und NaOH Methylalkohol	Nadeln	"	"	Se	Szarvasy
$K_6As_2Se_3S_3 . 12H_2O$	aus K_2S und As_2Se_5	rektanguläre Täfelch.	orangerot	leicht in Wasser	H_2S, As_2Se_3, S	Cl. u. M.
$Na_6As_2Se_3S_3 . 18H_2O$	Na_2S und As_2Se_5 Alkoholfällung	lange Nadeln doppelbrechend gerade Auslöschung	auffallendes Licht goldgelb, durchfall. Licht grünlich	" (dunkelbraun)	—	"

Ammoniumsalze hat man nicht isolieren können.

Ferner

$Na_9As_3S_2Se_2O_8 . 36H_2O$	$Na_4As_2S_7Se . 16H_2O$	Messinger.[138])
$Na_6As_2S_2SeO_5 . 24H_2O$	$Na_3AsS_3Se . 8H_2O$	
$Na_3AsSSeO_2 . 10H_2O$	$Na_6As_2S_5Se_3 . 16H_2O$	
$Na_6As_2S_3SeO_4 . 20H_2O$	$Na_3AsS_2Se_2 . 9H_2O$	
$Na_6As_2S_3Se_2O_3 . 20H_2O$	$Na_3AsSSe_3 . 9H_2O$	

Arsentrisulfid in Natronlauge und trägt so viel Selen ein, als die Formel verlangt. Merkwürdig ist dabei, daß das Selen durch die arsensulfürhaltige Lösung sehr viel schneller in Lösung gebracht wird, als durch Natronlauge allein. Durch Zusatz von Salzsäure wird aus der Lösung die Verbindung $As_2Se_2S_3$ gefällt.

Sie ist der oben beschriebenen sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihr nur dadurch, daß auch dickere Schichten mit rubinroter Farbe durchlässig sind.

Der Dampf der Verbindung ist ebenfalls dissoziiert. Seine Dichte beträgt bei ca. 750° 6,402, während die theoretische 13,964 ist.

Gegen Lösungsmittel verhält sie sich genau so wie die oben beschriebene.

Selenoarsensäuren, Selenoxyarsensäuren, Selensulfoarsensäuren. Arsenpentaselenid löst sich in Lösungen von Alkalihydroxyden, Alkalisulfiden und -seleniden auf. Es entstehen dabei Salze von Säuren, welche sich von der Arsensäure dadurch ableiten lassen, daß man an Stelle des Sauerstoffs ganz oder teilweise Selen oder Selen und Schwefel getreten denkt.

Die so entstehenden Selenoarsenate sind volle Analoga der Sulfarsenate. Hier wie dort kennt man nur die Salze, die freien Säuren sind nicht existenzfähig.

Die Untersuchungen sind von Clever und Muthmann[129]), sowie von Szarvasy[130]) ausgeführt worden. Ihre Resultate widersprechen sich zum Teil. Die von ihnen beschriebenen Salze sind in der vorhergehenden Tabelle zusammengestellt.

Die meisten der Selenoarsenate sind sehr zersetzlich, sie zerfallen namentlich an der Luft unter Abscheidung von Selen.

Verbindungen mit unbestimmter Wertigkeit des Arsens.

Arsenphosphid, AsP. Wenn man äquimolekulare Teile von elementarem Arsen und Phosphor zusammen auf dunkle Rotglut erhitzt, so erhält man eine braunschwarze Masse von muschligem Bruche, welche durch Luftsauerstoff zu Phosphorpentoxyd und Arsentrioxyd verbrennt.

Eine ähnliche Masse entsteht auch beim Zusammenschmelzen der Elemente unter Wasser, es ist indes fraglich, ob das nach dem letzteren Verfahren dargestellte Präparat eine chemische Verbindung oder ein Gemenge ist (Landgrebe[132])).

Einen anderen Weg zur Darstellung des Arsenphosphids hat Janowsky[133]) eingeschlagen. Durch Einleiten von Arsenwasserstoff in Phosphortrichlorid oder durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Arsentrichlorid bei niedriger Temperatur erhielt er ein hellrotbraunes, nach dem Trocknen dunkleres Pulver, welches beim Erhitzen unter Luftabschluß in Arsen und Phosphor zerfällt, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln wie Alkohol, Äther, Chloroform usw. unlöslich, in Schwefelkohlenstoff wenig löslich ist. An der Luft verbrennt es zu Phosphorpentoxyd und Arsentrioxyd. Sehr heftig ist die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure, welche den Stoff in Phosphorsäure und Arsensäure überführt.

Anderen Säuren gegenüber ist das Phosphid, bei gewöhnlicher Temperatur wenigstens, ziemlich widerstandsfähig. Alkalien dagegen bewirken schon in der Kälte die Entstehung von Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff phosphoriger und arseniger Säure, daneben tritt Arsen auf.

Tetraarsentrisulfid wurde von Schuller[134]) dargestellt durch Zu-

sammenschmelzen von Realgar und Arsen und Destillation im Vakuum. Die Substanz ist in Schwefelkohlenstoff und Benzol etwas löslich und läßt sich umkristallisieren; ihre Farbe ist gelb bis orange, bei höherer Temperatur dunkler. Die Kristalle gehören dem rhombischen System an. Dichte: 3,6 bei 19°/19°. Es verdampft im Vakuum schon unter 200° merklich und schmilzt bei etwas höherer Temperatur. Die Lösung in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist bei Abwesenheit von Sauerstoff beständig; bei Luftzutritt entsteht A_2S_3 und A_2O_3. Die Dampfdichte wurde von Szarvasy und Messinger[99]) untersucht Sie fanden

Temp.	792°	ca. 1000° (Luft = 1)
Dichte	8,204	6,588 (berechnet 13,69).

Demnach ist der Dampf von As_4S_3 bereits bei 792° stark dissoziiert. Szarvasy und Messinger glauben aus ihrer Messung bei 1000° den Schluß ziehen zu können, daß die Dissoziation bei dieser Temperatur praktisch vollkommen nach

$$2\,As_4S_3 = 2\,As_2S_2 + As_4 + S_2$$

verlaufe.

Schuller[134]) glaubt auch ein schwarzes Hexaarsenmonosulfid, As_6S, dargestellt zu haben, doch ist die Individualität der von ihm gewonnenen Substanz sehr zweifelhaft.

Nachtrag zu S. 536.

Übergang $As^V \longrightarrow As^{III}$. Roebuck (Journ. physic. Chemistry **6** (1902), 365 u. **9** (1905), 727) hat sowohl Geschwindigkeit wie Gleichgewicht dieser Reaktion genau untersucht: nach der Formulierung

$$H_3AsO_3 + J_3' + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_4 + 3J' + 2H^{\cdot}$$

ist die Gleichgewichtskonstante

für 0° $\frac{(H_3AsO_4)}{(H_3AsO_3)} \cdot \frac{(J')^3}{(J_3')} \cdot (H^{\cdot})^2 = 0{,}9 \cdot 10^5$ (für Konzentrationszählg. in $^1/_{100}$ Äq./l)

$= 0{,}9 \cdot 10^{-3}$ (für Konzentrationen in $^1/_1$ Äq./l)

für 20° $= 2{,}6 \cdot 10^5$ resp. $2{,}6 \cdot 10^{-3}$.

Der Temperaturkoeffizient ist etwa 1,4 für 10°. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Reaktion, die von $H_3AsO_3 + J_3'$ ausgeht, ist bei 0° 0,26, bei 10° 0,9 (mit KJ und H_2SO_4, dagegen mit HJ etwa die halben Werte*) 0,135 resp. 0,43) mit dem Temperaturkoeffizient 3,3 für 10°. Die Geschwindigkeitskonstante der umgekehrten Reaktion ist bei 0° $1{,}7 \cdot 10^{-6}$, bei 10° $6{,}8 \cdot 10^{-7}$ (für die Einheiten $^1/_{100}$ Äq./l und Minuten) ziemlich unabhängig davon, ob $KJ + H_2SO_4$ oder HJ verwendet wird, ihr Temperaturkoeffizient 2,4 für 10°.

Aus Roebucks Zahlen berechnet Luther (Ztschr. f. Elektroch. **13** (1907), Heft 23) für 25° in gewöhnlicher Konzentrationszählung, nämlich g-Formelgewichte pro Liter,

$$K = \frac{(J')^3 (H^{\cdot})^2 (H_3AsO_4)}{(J_3') \quad (H_3AsO_3)} = 0{,}06 \text{ bis } 0{,}08$$

Die Oxydationskraft der Anionen von arseniger und Arsensäure rührt von ihrem Gehalt an 3- resp. 5-wertigen positiven As-Ionen her, die man sich gemäß den Gleichungen

---

*) Wegen geringerer Dissoziation der H_2SO_4.

$$AsO_4''' \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,O'' \text{ resp. } AsO_3''' \rightleftarrows As^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,O''$$

entstehend denken kann. Es ist also unter Berücksichtigung von

$$(O'') = \text{const}/(H^{\cdot})^2$$

aus dem Wassergleichgewicht

$$(As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}) = \text{const}\ (AsO_4''')\cdot(H^{\cdot})^8,$$
$$(As^{\cdot\cdot\cdot}) = \text{const}\ (AsO_3''')\cdot(H^{\cdot})^6;$$

und wenn man für die schwachen Säuren die Konzentration ihrer nichtionisierten Anteile aus den Gleichungen

$$(H_3AsO_4) = \text{const}\ (H^{\cdot})^3\cdot(AsO_4''') \text{ resp. } (H_3AsO_3) = \text{const}\ (H^{\cdot})^3\cdot(AsO_3''')$$

einführt, so wird das die Oxydationskraft bestimmende Verhältnis

$$\frac{(As^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot})}{(As^{\cdot\cdot\cdot})} = \text{const}\ \frac{(H_3AsO_4)}{(H_3AsO_3)}\cdot(H^{\cdot})^2.$$

Das Potential ε einer Arsenat-Arsenitelektrode folgt also der Gleichung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0295 \log \left[\frac{(H_3AsO_4)}{(H_3AsO_3)}\cdot(H^{\cdot})^2\right],$$

worin ε_0 den Wert bei Einheit der im Logarithmus stehenden Konzentrationen bedeutet. Dieser ergibt sich aus den Messungen, S. 536, zu annähernd $\varepsilon_0 = +0{,}30$ Volt gegen die Kalomel- oder $+0{,}58$ Volt gegen die H_2-Elektrode. (Der schwache Gang der Zahlen unter ε_0 rührt von der nicht vollständig fehlenden Ionisation der Arsensäuren her, deren Gesamtkonzentration statt der ihres undissoziierten Teiles benutzt wurde.)

Substituiert man aus dem Jakowkinschen Gleichgewicht $(J_3') = (J_2)\cdot(J')/1{,}3\cdot 10^{-3}$, und berücksichtigt die von Luther (l. c.) erörterten $H^{\cdot}$-Konzentrationen der Schwefelsäure, so ergibt sich annähernd

$$\frac{(H_3AsO_4)}{(H_3AsO_3)}\cdot(H^{\cdot})^2 = 50\cdot\frac{(J_2)}{(J')^2}.$$

Darnach liegt das Normalpotential Arsenat-Arsenit um ca. 50 Millivolt unter dem Normalpotential ($\varepsilon_c = +0{,}341$ oder $\varepsilon_h = +0{,}624$ V) des Jods, d. h. bei $\varepsilon_c = +0{,}29$ resp. $\varepsilon_h = 0{,}57$ Volt. Diese Zahlen müssen als besser gelten, als die nicht sehr gut damit übereinstimmenden von Loimeranta, die nach genauer Berechnung von Luther (l. c.) $+0{,}327$ resp. $0{,}61$ Volt ergeben.

Abegg.

Literatur.

1) **Schnabel**, Metallhüttenkunde II. Kap. Arsen.
2) **Bettendorf**, Lieb. Ann. **114**, 110, 1867.
3) **Schuller**, Mathm. u. Naturw. Ber. aus Ungarn **8**, 94.
4) **Geuther**, Lieb. Ann. **240**, 208, 1887.
5) **Retgers**, Z. f. anorg. Chem. **4**, 403, 1893.
6) **Linck**, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 892, 1899.
7) **H. Erdmann** u. **v. Unruh**, Z. f. anorg. Chem. **32**, 437—452, 1902.
8) **Stock** u. **Siebert**, Ber. **37**, 4572—4575, 1904; **38**, 966—968, 1905.
9) **Fizeau**, Pogg. Ann. **138**, 26, 1869.
10) **Bettendorf** u. **Wüllner**, Pogg. Ann. **137**, 293, 1868.
11) **Landolt**, Jahrb. d. Mineralogie 1859, 733.
12) **Engel**, C. r. **96**, 1314, 1883.
13) **Hittorf**, Pogg Ann. **126**, 218, 1865.
13a) **Deville** u. **Troost**, C. r. **56**, 891, 1863.
14) **H. Biltz** u. **V. Meyer**, Z. f. phys. Chem. **4**, 263, 1889.
15) **V. Meyer**, Gött. Nachr. 1887, 258.
16) **Heycock** u. **Neville**, Proc. Chem. Soc. 1890, 158; 1892, 145; Journ. Chem. Soc. **57**, 376, 1890; **61**, 888, 1892.
16a) Ber. **39**, 1712, 1906.
17) **Thalén**, Ann. de chim. [4] **18**, 244, 1869.
18) **Kopp**, Lieb. Ann. **100**, 19, 1856.
19) **Thorpe**, Journ. Chem. Soc. **37**, 378, 1880.
20) **Haagen**, Pogg. Ann. **131**, 117, 1867.
21) **Gladstone**, Proc. Roy. Soc. **16**, 439, 1867; **18**, 49, 1870.
22) **A. P. Saunders**, Chem. News **79**, 66—67, 1899.
23) **F. W. Schmidt**, Z. f. anorg. Chem. **1**, 353—359, 1892.
24) **Olszewski**, Phil. Mag. [5] **39**, 188—212, 1895.
25) **Van't Hoff**, Studien zur chemischen Dynamik, herausgegeb. von **E. Cohen**, S. 1 u. 138.
26) **Lockemann**. Z. f. angew. Chem. **18**, 491—494, 1905.
26a) **Ogier**, Ann. chim. phys. [5] **20**, 18, 1880.
27) **Berthelot**, Sur la force des matières explosives I, S. 114, **114**, Paris 1883.
28) **Kobert**, Lehrbuch der Intoxikationen S. 471.
29) **Bredig** u. **Huder**, Z. f. phys. Chem. **37**, 42, 1901.
30) **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **128**, 441, 1866.
31) **Cl. Winkler**, Jahrb. f. prakt. Chem. **91**, 193, 1864.
32) **A. Granger**, C. r. **136**, 1397—1399, 1903.
33) **P. Lebeau**, C. r. **128**, 47—50, 1899; Ann. d. Chim. Phys. [7] **25**, 470—83, 1901.
34) **L. Vanino**, Z. f. angew. Chem. **15**, 856—858, 1902.
35) **A. W. Hofmann**.
36) **Bredig** vergl. **Kohlrausch** u. **Holborn**, Elekt. Leitfähigkeit, S. 194.
37) **Palmer**, Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1379, 1894.
38) **R. Bunsen**, Lieb. Ann. **37**, 1, 1841; **42**, 14, 1842; **46**, 1, 1843.
39) **Abel** u. **Buttenberg**, Z. f. Hygiene **32**, 449—490,
40) **W. Hausmann**, Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie **5**, 397 bis 398, 1904.

41) Walden, Z. f. phys. Chem. 48, 103—108, 1904.
42) Walden, Z. f. anorg. Chem. 29, 375, 1902.
42a) H. Schlundt. Journ. Phys. Chem. 8, 122, 1904.
43) v. Zawidzki, Ber. d. D. Chem. Ges. 36, 1434, 1903.
44) Kahlenberg u. Lincoln, Journ. of Physical Chemistry 3, 28, 1899.
45) B. Neumann, Z. f. phys. Chem. 14, 220, 1894.
45a) Thomsen, Thermochem. Untersuch. 2, 327.
46) Persoz, Ann. chim. [2] 44, 320, 1830.
47) Rose, Pogg. Ann. 52, 62, 1841.
48) Besson, C. r. 110, 1258, 1890.
49) Hugot, C. r. 139, 54–56, 1904.
49a) Berthelot, Ann. d. Chim. et Phys. 15 [85], 209, 1878.
50) Bamberger u. Philipp, Ber. d. D. Chem. Ges. 14, 2643, 1881.
51) Plisson, Pogg. Ann. 14, 628, 1828.
52) Nicklès, C. r. 48, 837, 1859.
53) Schneider, Journ. f. prakt. Chem. [2] 36, 498, 1887.
54) Wallace, Phil. Mag. [4] 17, 122, 1859.
54a) Carnelley, Journ. Chem. Soc. 33, 273, 1878.
54b) Carnelley u. Carleton-Williams, Journ. Chem. Soc. 33, 281, 1878.
55) Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen, übers. v. Zettel, S. 188.
56) O. Ruff, Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 4513, 1904.
56a) Thorpe, Proc. Royal. Soc. 24, 283, 1876.
57) O. Ruff u. H. Graf, Ber. d. D. Chem. Ges. 39. 67, 1906.
57a) Moissan, Das Fluor, S. 136.
57b) F. W. Clark, Constants of nature, Part I, Washington 1888.
57c) Ch. Winkler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 1885.
58) Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 31, 255, 1885.
59) Fizeau, C. r. 62, 1133, 1866.
60) Regnault, Pogg. Ann. 51, 44 u. 213, 1841.
61) Cl. Winkler, Journ. f. prakt. Chem. 31, 255, 1880.
62) Bruner u. Tolloczko, Z. f. anorg. Chem. 37, 455, 1904.
63) Drucker, Z. f. phys. Chem. 36, 201 u. 700, 1901.
64) Brunner, Z. f. phys. Chem. 51, 494, 1905.
65) Trautz, Z. f. phys. Chem. 53, 1—111, 1905.
66) Guinchant, C. r. 140, 1101, 1905.
67) Guinchant, C. r. 140, 1170, 1905.
68) Gernez, C. r. 140, 1134, 1905.
69) Brause, Pharm. Centr. 1852, 128; 1853, 720.
70) Pasteur, C. r. 24, 474, 1847.
70a) Rammelsberg, Handb. d. kristallogr. u. phys. Chemie I, Leipzig 1881.
71) Troost u. Hautefeuille, C. r. 69. 48, 1869,
72) H. Erdmann, Z. f. anorg. Chem. 32, 453, 1902.
72a) Thomsen, Thermoch. Untersuch. II, 236, 1883.
73) Rüdorff, Ber. 19, 2668, 1886; 21, 3051, 1888.
74) Schultz-Sellack, Ber. 4, 109, 1871.
75) Joly, C. r. 100, 1221, 1885.
76) Landolt-Börnstein-Meyerhoffer, S. 232.
77) Bloxam, Journ. Chem. Soc. 15, 281, 1861; Journ. f. prakt. Chem. [1] 87 114, 1862.
78) Crafts, Bull. soc. chim. [2] 8, 206, 1867; 14, 99, 1870; Ann. d. Chem. Suppl. 5, 218, 1867.
79) Walden, Z. f. phys. Chem. 2, 50, 1888.
80) Raoult, Ann. de chim. et de phys. [6] 2, 84, 110, 1884.
81) H. Biltz, Z. f. phys. Chem. 19, 422, 1896.
82) Miolati u. Mascetti, Gaz. chim. ital. 31, I, 124, 1901.
83) Thomsen, Ber. d. D. Chem. Ges. 7, 935, 1874.
84) Auerbach, Z. f. anorg. Chem. 37, 362, 1903.
85) Pasteur, Journ. pharm. [3] 13, 395; Lieb. Ann. 68, 309, 1848.
86) Stavenhagen, Journ. f. prakt. Chem. 51, 1, 1895.

87) Reichard, Ber. d. D. Chem. Ges. **27**, 1019, 1894; **31**, 2163, 1898; Chemiker-Ztg. **26**, 1141, 1902.
88) Bunsen u. Berthold, Das Eisenoxydhydrat, ein Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen 1874.
89) Guibourt, Arch. d. Pharm. [2] **23**, 69, 1840.
90) W. Biltz, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 3138, 1904.
91) v. Zawidzki, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 153, 2289, 1904.
92) Hantzsch, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1076, 1904.
93) Schiff, Lieb. Ann. **113**, 183, 1860.
94) Walden, Z. f. phys. Chem. **2**, 49, 1888.
95) Ostwald, Grundriß der allgem. Chemie. 2. Aufl. S. 355.
95a) Thomsen, Thermoch. Untersuch. I.
95b) Thomsen, Thermoch. Untersuch. II, 241.
96) Lefèvre, Ann. de chim. et de phys. [6] **27**, 5—62, 1892.
97) Hurtzig u. Geuther, Lieb. Ann. **111**, 172, 1859.
98) Wallace, Phil. Mag. [4] **16**, 358, 1858.
99) Szarvasy u. Messinger, Ber. d. D. Chem. Ges. **30**, 1345, 1897.
100) Kopp, Geschichte der Chemie **4**, 89.
101) Pélabon, C. r. **131**, 416, 1900; **132**, 774, 1901; Bull. de la soc. chim. [3] **23**, 801, 1900.
102) Küster u. Dahmer, Z. f. anorg. Chem. **33**, 105, 1902.
103) Winter, Z. f. anorg. Chem. **43**, 228, 1905.
104) W. Biltz, Ber. d. D. Chem. Ges. **37**, 1095, 1904.
105) Linder u. Picton, Journ. Chem. Soc. Trans. **67**, 63, 1895; **87**, 1907, 1905; **71**, 568, 1897.
106) Withney u. Ober, Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 842, 1901.
107) Spring, Z. f. anorg. Chem. **10**, 185, 1895.
108) R. Bunsen, Lieb. Ann. **192**, 319, 1878.
109) Brauner u. Tomicek, Journ. of the Chem. Soc. Trans. **53**, 145, 1888.
110) Thiele, Lieb. Ann. **265**, 66, 1891.
111) Usher u. Travers, Journ. of the Chem. Soc. Trans. **87**, 1370, 1905.
112) Le Roy Mac Cay, Z. f. anorg. Chem. **29**, 36, 1901.
113) Gélis, C. r. **76**, 1205, 1873.
114) Preis, Lieb. Ann. **257**, 178, 1890.
114a) Journ. prakt. Chem. [2] **25**, 431—452, 1882.
114b) Zeitschr. physik. Chem. **44**, 133, 1903.
114c) Journ. chem. Soc. **61**, 127—128, 1892.
114d) Zeitschr. physik. Chem. **51**, 140, 1905.
114e) Küster u. Dahmer, Zeitschr. anorg. Chem. **33**, 105—107, 1902.
114f) loc. cit. Seite 141.
114g) Journ. Chem. Soc. **61**, 140—146, 1892 und **67**, 63, 1895.
114h) Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. Göttingen **1906**, Heft 2, S. 1—16.
114i) Journ. Chem. Soc. **67**, 63—74, 1895.
114k) Journ. Amer. Chem. Soc. **22**, 842—863, 1900 und Zeitschr. physik. Chem. **45**, 630—634, 1902.
114l) Zeitschr. physik. Chem. **45**, 307—330, 1903 und ebenda **51**, 129—166, 1905.
114m) Ber. **35**, 662—663, 1902.
114n) Zeitschr. anorg. Chem. **34**, 410—412, 1903.
114o) Linder und Picton, Journ. Chem. Soc. **67**, 73, 1905.
114p) Arch. des sciences phys. et nat. [IV] **10**, 305, 1900.
114q) Chem. u. chem.-techn. Vorträge. Band VI. Heft 5 u. 6, Seite 76, 1901.
114r) Ber. **37**, 1099, 1904.
115) Sommerlad, Z. f. anorg. Chem. **15**, 173, 1897; **18**, 420, 1898.
116) Bouquet u. Cloez, Ann. de chim. et de phys. **13**, 44, 1845.
117) Nilson, J. f. prakt. Chem. [2] **14**, 10, 1876.
118) Weinland u. Rumpf, Ber. d. D. Chem. Ges. **29**, 1008, 1896.
119) Weinland u. Lehmann, Z. f. anorg. Chem. **26**, 322, 1901.
120) Le Roy Mac Cay, Ber. d. D. Chem. Ges. **32**, 2471, 1899.
121) Mac Lauchlan, Ber. d. D. Chem. Ges. **34**, 2166, 1901.

122) W. Foster jr., Z. f. anorg. Chem. 37, 59, 1903.
123) Le Roy Mac Cay u. Foster jr., Ber. d. D. Chem. Ges. 37, 573, 1904; Z. f. anorg. Chem. 47, 452, 1904.
124) Ouvrard, C. r. 116, 1516, 1893; 117, 107, 1893.
125) Berzelius, Lehrbuch der Chemie 2, 275.
126) Little, Lieb. Ann. 112, 211, 1859.
127) v. Gerichten, Ber. d. D. Chem. Ges. 7, 26, 1874.
128) Ülsmann, Lieb. Ann. 116, 122, 1860.
129) Clever u. Muthmann, Z. f. anorg. Chem. 10, 117, 1895.
130) Szarvasy, Ber. d. D. Chem. Ges. 28, 2654, 1895.
131) Messinger, Ber. d. D. Chem. Ges. 30, 797, 1897.
132) Landgrebe, Schw. 60, 184.
133) Janowsky, Ber. d. D. Chem. Ges. 6, 216 u. 1636, 1873.
134) Schuller, Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn 12, 74, 1893—94.
135) Loimaranta, Unveröffentlicht (Chem. Universitätslabor. Breslau).
136) Herpertz, Z f. wissensch. Photogr. 4, 185, 1906.
137) Hurtzig u. Geuther, Ann. Chem. Pharm. 111, 171,
138) Mayerhofer, Ann. Chem. Pharm. 158, 326,
139) Janowsky, Ber. d. Chem. Ges. 8, 1636, 1875.
140) Dumas, Lieb. Ann. 33, 337,
141) Capitaine, Journ. Pharm. 25, 524,
142) Cronander, Ber. d. Chem. Ges. 3, 1466, 1873.
143) Baskerville u. Bennet, Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 1070, 1902.
144) Marignac, Lieb. Ann. 145, 247, 1868.
145) Sloane, Chem. News 46, 194, 1882.
146) Sloane, Chem. News 46, 194, 1882.
147) Favre, Journ. de Pharm. [3] 24, 324, 1853.
148) W. Biltz, Z. physik. Chem. 58, 288, 1907.
149) O. Weigel, Nachrichten der k. Gesellsch. d. Wissenchft. in Göttingen 1906, 525; Z. physik. Chem. 58, 293, 1907.
150) J. Johnston, Ber. Chem. Ges. 37, 3625, 1904.

Antimon, Sb.

Atomgewicht des Antimons, Sb = 120,0.[1])

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius erkannte schon im Jahre 1812, daß sich der Sauerstoffgehalt der drei Oxyde des Antimons wie 3:4:5 verhält, schrieb ihre Formeln aber SbO_3, SbO_4 und SbO_5 und nahm (von O = 100 auf O = 16 umgerechnet) das Doppelte der Zahl 129 als Atomgewicht des Antimons an. Als er sich jedoch 1826 gezwungen fand, die Existenz von Sesquioxyden zuzulassen, drückte er die Zusammensetzung der obigen Oxyde durch Sb_2O_3, SbO_2 und Sb_2O_5 aus, wobei Sb = 129. Gmelin gab den Oxyden zuerst dieselben Formeln, wie Berzelius nach 1826 und setzte das Äquivalent Sb = 64,5, später schrieb man die Äquivalentformeln SbO_3, SbO_4 und SbO_5 und die gleichen Formeln gab ihnen endlich auch Berzelius, nur wurde das Sb horizontal durchstrichen, was zwei Atome des gewöhnlichen Sb bedeutete. Das „Äquivalent" des Antimons war seinem Atomgewicht gleich und es wird für dasselbe seit 1856 eine Zahl von der Größenordnung 120 angenommen.*)

Es wird jetzt angenommen, daß das Antimon nicht nur in den Verbindungsformen SbX_3 und SbX_5, sondern auch in der Verbindungsform SbX_4 auftritt, und demnach besitzt das Antimon drei H-Äquivalente, welche sich zueinander wie 5:4:3 verhalten.

Wir nehmen die Zahl Sb = 120 als Atomgewicht des Antimons an, da sich diese Zahl mit den folgenden Gesetzen und Regeln im Einklange befindet.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl Sb = 120 stellt die kleinste Menge Antimon vor, welche sich im Normaldoppelvolum seiner flüchtigen Verbindungen befindet. Auch das Verhalten der Verbindungen des Antimons in Lösungen im Sinne der Theorie von van't Hoff, insofern die Erscheinungen wegen des schwach basischen Charakters des Antimons als Kation durch Hydrolyse nicht gestört werden, stehen mit unserem Atomgewicht im Einklange.

2. Mit der Regel von Dulong-Petit, denn die Atomwärme des elementaren Antimons beträgt 6,0—6,3 und dieser Wert weicht vom normalen Wert für a·c kaum ab.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus. Wir wissen darüber nur so viel, daß das elementare Antimon mit dem elementaren Arsen und Wismut,

*) Siehe den Artikel „Atomgewichte von Berzelius" in der Einleitung zu diesen Kapiteln im I. Bande.

also mit seinen nächsten Atomanalogen aus derselben natürlichen Gruppe, isomorph ist.

4. Mit dem periodischen Gesetz. Die Eigenschaften des Antimons und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 120 eines in der V. Gruppe, 7. Reihe (V—7) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius[2]), 1812, widmete der Bestimmung des Atomgewichts des Antimons viel Zeit und Mühe, doch er gab seiner Unzufriedenheit mit den erhaltenen Resultaten in den folgenden Worten Ausdruck: „Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so außerordentlich schwer gewesen ist, konstante Resultate zu erhalten, gearbeitet.“ [3]) Er oxydierte metallisches Antimon mit Salpetersäure und erhitzte den Rückstand, wobei er aus 100 Teilen Sb 124,8 Teile Sb_2O_4 erhielt. Daraus folgt das Atomgewicht Sb = 129,0. Die Zahl 124,8 Teile Sb_2O_4 war das Minimum unter mehreren Versuchen, welche 125,8—127,8 Teile ergaben und hätte Berzelius den Mittelwert 126,8 Teile angenommen, so wäre er dem Atomgewicht Sb = 120 sehr nahe gekommen (es verlangt 126,7 Teile). Er entschloß sich für die Zahl Sb = 129,0, wie es scheint, deshalb, weil diese Zahl durch die Synthese des Antimonsulfids bestätigt wurde, denn er erhielt aus 100 Teilen Sb 137,3 Teile Sb_2S_3, woraus Sb = 128,9. Was darüber Ostwald auf S. 46 des I. Bandes seines Lehrbuchs sagt, das beruht auf einem Irrtum. Die Zahl Sb = 129,0, welche Berzelius selbst nur als annähernd erklärte, behielt ihre Gültigkeit bis in die fünfziger Jahre, da zu Berzelius' Lebzeiten keine andere Atomgewichtsbestimmung vom Antimon ausgeführt wurde.

2. Keßler, 1855—60. Diese Arbeit zeichnet sich durch keine besondere Genauigkeit aus, sie ist aber insofern von historischem Interesse, als in derselben zum ersten Male nachgewiesen wurde, daß das Atomgewicht von Berzelius Sb = 129 zu hoch ist und daß der wahre Wert der Zahl Sb = 120 viel näher liegt.

Die Methode, deren sich Keßler bediente, wurde bereits bei der Atomgewichtsbestimmung des Arsens, unter 6. angeführt und besteht darin, daß entweder metallisches Antimon, oder Verbindungen des dreiwertigen Antimons mit einer Lösung von Kaliumdichromat von bekanntem Wirkungswert (Gehalt an aktivem Sauerstoff) zu fünfwertigem Antimon (Antimonsäure) oxydiert wurden. Zur Oxydation und als Vergleichsnormal wurden auch Lösungen von Kaliumchlorat benutzt.

a) In einer vorläufigen Mitteilung gibt Keßler[4]) 1855 die folgenden Resultate an:

1. durch Oxydation von Sb_2O_3 aus 100 Teilen Sb Sb = 123,84,
2. durch Oxydation von Sb mit $K_2Cr_2O_7$ 123,61,
3. durch Oxydation von Sb mit $KClO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ . . 123,72,
4. durch Oxydation von Sb_2O_3 mit $KClO_3$ und $K_2Cr_2O_7$ 123,80,
5. durch Oxydation von Sb_2S_3 mit $K_2Cr_2O_7$ 123,85,
6. durch Oxydation von Brechweinstein . . . . 119,80.

Die angeführten Zahlen sind Keßlers Originalzahlen.

b) In der eingehenden Abhandlung, die Keßler[5]) 1861 publizierte, wird die von ihm benutzte Methode genau beschrieben und es werden die Fehlerquellen angegeben, infolge welcher früher (siehe a) zu hohe Werte für das Atomgewicht erhalten wurden. So beträgt der korrigierte Wert in a) 4.: Sb = 122,36 statt 123,80. Es wurden vier Versuchsreihen ausgeführt.

b) 1. Antimontrioxyd wurde durch Sublimation in farblosen, glänzenden Nadeln erhalten. Dasselbe wurde gewogen, in Salzsäure gelöst und mit gewogenen Mengen Kaliumchlorat teilweise oxydiert, wonach die Oxydation mit einer Kaliumbichromatlösung beendet wurde. Die in den vier Versuchen verwendeten Mengen Sb_2O_3 betrugen 1,3438—3,2998 g, die verbrauchten Mengen Kaliumchlorat und Kaliumdichromat führe ich nicht an, da sich ohne eine Umrechnung aus denselben nichts ergibt. Clarke berechnet, daß die Sauerstoffmenge, die dem Verhältnis $100 Sb_2O_3 : 2O$ entspricht, 10,936—10,985, im Mittel 10,953 beträgt und daraus ergibt sich Sb = 120,86 (Keßler berechnet 122,16!).

b) 2. Metallisches Antimon wurde in Salzsäure bei Gegenwart von ungewogenem Kaliumchlorat gelöst, die Lösung mittels Zinnchlorür zu $SbCl_3$ reduziert, das überschüssige Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid weggenommen, und nach der Filtration wurden die Lösungen wie unter b) 1. mit Kaliumchlorat und Kaliumdichromat zu Antimonsäure oxydiert. Es wurden drei Versuche mit 1,636—4,562 g Sb ausgeführt. Clarke gibt das Verhältnis im Mittel zu $2Sb : 2O = 100 : 13{,}079$ an (13,050—13,098) und daraus berechne ich Sb = 121,31 (Keßler berechnet 122,34).

b) 3. Antimontrichlorid wurde durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf metallisches Antimon dargestellt. Gewogene Mengen des Chlorids, welche in drei Versuchen 1,8576—4,1235 g betrugen, wurden teils mit Kaliumbichromat, teils, wie oben, mit Kaliumchlorat und Kaliumbichromat oxydiert. Clarke gibt das Verhältnis im Mittel zu $2SbCl_3 : 2O = 100 : 7{,}0294$ an (7,022—7,0338). Daraus berechne ich mit Cl = 35,47 das Atomgewicht Sb = 121,21.

b) 4. Diese Versuchsreihe hatte den Zweck, das Verhältnis zwischen dem Antimontrichlorid und dem Chlorsilber zu bestimmen. Eine Lösung gewogener Mengen Antimontrichlorid in Weinsäure wurde zur Entfernung des Antimons mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Überschuß des letzteren wurde mit Kupfersulfat weggenommen und das Chlor im Filtrat als Chlorsilber gefällt. In sieben Versuchen wurden aus 1,6832—5,047 g betragenden Mengen $SbCl_3$ 3,141 —9,411 g betragende Mengen AgCl erhalten. Clarke gibt das Verhältnis im Mittel zu $3AgCl : SbCl_3 = 100 : 53{,}623$ (53,569—53,696). Daraus berechne ich das Atomgewicht Sb = 124,26. Keßler ist der Unterschied zwischen dieser auf gravimetrischem Wege und der in b) 3. auf volumetrischem Wege erhaltenen Zahl Sb = 121,21 nicht entgangen. Er sucht ihn dadurch zu erklären, daß das in b) 4. angewandte Antimontrichlorid Sauerstoff enthalten haben soll (als Oxychlorid). Er bringt für diesen Sauerstoffgehalt eine Korrektion an und leitet aus beiden Reihen b) 3. und b) 4. den Wert Sb = 122,37 ab. Mir ist es aber nicht ganz klar, warum das erste zu den volumetrischen Bestimmungen benutzte Antimontrichlorid sauerstofffrei gewesen sein soll und nur das zweite, zu den gravimetrischen Versuchen verwendete, Sauerstoff enthalten haben sollte. Wäre es nicht natürlicher, den geringer gefundenen Chlorgehalt in diesem letzteren Falle auch noch dadurch zu erklären, daß bei der Fällung mit H_2S eine geringe Chlormenge in den Niederschlag von Sb_2S_3 gelangt und auf diese Weise verloren gegangen ist?

b) 5. Von allen von Keßler ausgeführten Bestimmungsmethoden des Atomgewichts des Antimons ergab einen dem heute angenommenen Atomgewicht am nächsten liegenden Wert eine ältere Reihe, in welcher das Verhältnis zwischen dem Kaliumdichromat und dem Brechweinstein, oder $3[C_4H_4KSbO_7 \cdot {}^1/_2 H_2O] : K_2Cr_2O_7 = 337{,}90 : 100$ bestimmt wurde. Die Zahl 337,90 berechnet Clarke als Mittel von 6 zwischen 335,79—338,59 liegenden,

also nicht besonders gut übereinstimmenden Werten. Aus dem obigen Verhältnis berechne ich das Molekulargewicht des Brechweinsteins zu 331,748 und das Atomgewicht des Antimons zu Sb = 119,59.

3. Schneider[6]), 1856. Chronologisch richtiger wäre es gewesen, diese Arbeit zwischen die vorläufige Publikation von Keßler und dessen definitive Publikation einzuschalten und dasselbe gilt von den unter 4, 5 und 6 angeführten Untersuchungen von Rose, Dexter und Dumas, doch wollte ich nicht das Werk von Keßler, welches doch eine Einheit bildet und gleichzeitig mit den genannten Untersuchungen ausgeführt wurde, in zwei Teile schneiden.

Schneider ging von natürlichem Antimontrisulfid [Antimonglanz, Grauspießglanzerz oder Stibit] von Arnsberg, welches nur etwas Quarz als Gangart enthielt, aus. Er reduzierte dasselbe im Wasserstoffstrome zu Metall. Für die Menge des Quarzes, sowie für die Menge des unzersetzten sowie mit dem Gasstrome mitgerissenen Sulfids wurden Korrektionen angebracht. Es wurden mit 3,2 – 10,6 betragenden Mengen Antimonsulfid acht Versuche ausgeführt und in 100 Teilen desselben wurde 28,481—28,559, im Mittel 28,520 Schwefel gefunden. Aus dem Verhältnis 2Sb : 3S = 71,480 : 28,520 berechnet man das Atomgewicht Sb = 120.53.

4. Rose[7]), 1856, publizierte das Resultat der älteren und neueren von Weber ausgeführten Analysen der Antimonchloride, welche die Zahlen Sb = 120,2, 121,1 und 120,6, im Mittel demnach Sb = 120,63 ergaben und als Bestätigung der neuen Zahl von Schneider angesehen werden konnten. Durch diese Übereinstimmung wurde definitiv dargetan, daß das alte Atomgewicht von Berzelius, Sb = 129, nicht mehr als richtig angesehen werden kann.

5. Dexter[8]), 1857. Diese einst als fundamental sehr geschätzte Arbeit wurde im Laboratorium von Bunsen ausgeführt. Der Verfasser versuchte zuerst die Menge des aus Goldlösungen durch metallisches Antimon reduzierbaren metallischen Goldes zu bestimmen, jedoch ohne günstigen Erfolg. Deshalb ging er auf die ursprüngliche Methode von Berzelius (siehe 1) zurück Sorgfältigst gereinigtes Antimon wurde mit Salpetersäure oxydiert und der Rückstand schließlich geglüht, wobei angenommen wurde, daß derselbe aus dem Tetroxyd Sb_2O_4 besteht. Die angewandten Mengen Antimon betrugen 1,5 bis 3,3 g und die Übereinstimmung der dreizehn Versuche untereinander war so ausgezeichnet, daß die Resultate nur um ein Tausendstel vom Mittel abwichen. Es wurden 100 Teile Sb_2O_4 aus 79,232—79,395 Teilen im Mittel aus 79,283 Teilen Antimon erhalten. Aus dem Verhältnis 2Sb : 4O = 79,283 : 20,717 berechnet sich das Atomgewicht Sb = 122,46.

Zu dieser Arbeit ist zu bemerken, daß die Menge des gefundenen Oxyds, berechnet als Tetroxyd, entschieden zu gering ist. Dexter hat übrigens keinen Beweis geliefert, daß dem von ihm erhaltenen Oxyd in der Tat die Zusammensetzung Sb_2O_4 zukommt. Bunsen gibt an, daß das Tetroxyd bei einer Temperatur zu Trioxyd reduziert wird und sich verflüchtigt, die nur wenig über derjenigen liegt, bei welcher es gebildet wird. Brunck[9]) zeigt, daß dies nur der Fall ist, wenn reduzierende Gase Zutritt haben, also bei bedecktem Tiegel, so wie Dexter arbeitete. Bei Luftzutritt geglüht ist das Sb_2O_4 beständig und von konstanter Zusammensetzung. Baubigny[10]) beweist, daß das Gewicht des Tetroxyds bei 800° konstant und seine Zusammensetzung normal ist, es ist also bei dieser Temperatur beständig. Beim

Schmelzpunkte des Silbers beginnt es sich zu zersetzen, beim Schmelzpunkt des Goldes wird Sb_2O_3 verflüchtigt.

Eine Kontrolle des Atomgewichts des Antimons nach dieser Methode unter Beobachtung der von Brunck und Baubigny gemachten Erfahrungen wäre sehr erwünscht.

6. Dumas[11]), 1859. Seit der Veröffentlichung der vorläufigen Mitteilung von Keßler und der Arbeit von Dexter einerseits, welche beide rund Sb = 122 fanden und andererseits seit dem Bekanntwerden der Resultate von Schneider und von Rose, die das Atomgewicht rund zu Sb = 120 fanden, beginnt in der Literatur der Streit darüber, welche von diesen beiden Zahlen die richtige ist. Dieser Streit zog sich bis in die 80er Jahre.

Dumas versuchte die Frage durch eine neue Atomgewichtsbestimmung des Antimons zu entscheiden. Metallisches Antimon wurde durch Chlor, von dem Dumas annahm, daß es trocken sei, in das Trichlorid übergeführt und das letztere wurde zur Befreiung von Chlor mehreremal über gepulvertes Antimon destilliert. Gewogene Mengen Trichlorid wurden mit weinsäurehaltigem Wasser zersetzt und die Chlorionen wurden dadurch bestimmt, daß eine Silberlösung von bekanntem Silbergehalt bis zur vollständigen Fällung des Chlorsilbers hinzugefügt wurde, eine Methode, deren sich Dumas zur Bestimmung der Atomgewichte einer Reihe von Elementen bediente (vgl. z. B. beim Phosphor). Es wurden 7 Versuche ausgeführt, wobei 1,876—5,910 g $SbCl_3$ verwendet und 2,660—8,393 g Silber verbraucht wurde, im Mittel entsprachen 100 Teilen Silber 70,512 Teile Antimontrichlorid (Min. = 70,411, Max. = 70,626). Aus dem Verhältnis $SbCl_3 : 3Ag = 70{,}512 : 100$ ergibt sich, mit Ag = 107,92, das Atomgewicht Sb = 121,88. Diese Zahl ist zu hoch aus dem Grunde, daß das Trichlorid von Dumas mit etwas Oxychlorid verunreinigt war, wie dies von Cooke (s. weiter unten) bewiesen wurde.

7. Unger[12]), 1871, führte eine Analyse des Schlippeschen Salzes $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ aus und fand, daß das Resultat mit der theoretischen Zusammensetzung am besten übereinstimmt, wenn man den Berechnungen die Zahl Sb = 120 zugrunde legt. Er erhielt aus 7,347 g Schlippeschem Salz 3,291 g Natriumsulfat und 3,0864 reines Antimonpentasulfid. Aus dem Verhältnis $3Na_2SO_4 : Sb_2S_5 = 3{,}291 : 3{,}0864$ berechne ich mit den neuen Atomgewichten das Atomgewicht des Antimons zu Sb = 119,71.

8. Cooke[13]), 1877. Die Arbeit von J. P. Cooke über das Atomgewicht des Antimons eröffnet eine neue Epoche in der Geschichte der Atomgewichtsbestimmungen. Stas hat bekanntlich mit ungewohnt großen Mengen von Material, die manchmal mehrere Hundert Gramme betrugen, gearbeitet. Cooke folgte Stas in seinen Methoden und in seiner Genauigkeit, arbeitete aber stets nur mit wenigen Grammen Substanz, dafür wog er aber diese Mengen mit einer großen Genauigkeit und trachtete bei den Manipulationen die Fehlerquellen auf das Minimum zu reduzieren.

Als ein direkter Schüler Cookes, der seinem Lehrer stets nur zur Ehre diente, ist Richards anzusehen. Richards bestimmte eine Anzahl von Atomgewichten, indem er die obigen Grundsätze von Cooke befolgte. Im Laufe der von Richards und seinen Schülern ausgeführten Arbeiten ging auf das unzweifelhafteste hervor, daß diese neue Richtung, wobei mit verhältnismäßig geringen Mengen von Substanzen gearbeitet wird, genauere Resultate erreichen läßt, als sie von Stas, der mit sehr großen Mengen arbeitete, erreicht wurden. Der Grund davon lag darin, daß die Errungenschaften der

modernen physikalischen Chemie Stas unbekannt waren. Eine der Hauptfehlerquellen der Arbeiten von Stas ist durch die Okklusion von Lösungen in aus denselben gefällten Niederschlägen, wie Chlorsilber, Bromsilber, bedingt, und diese Fehlerquelle läßt sich viel leichter vermeiden, wenn man geringe Mengen von Niederschlägen aus verhältnismäßig größeren Flüssigkeitsmengen fällt, während, wenn man gerade umgekehrt wie Stas, große Mengen von Niederschlägen aus verhältnismäßig geringen Flüssigkeitsmengen fällt, die günstigsten Bedingungen für die genannten Fehlerquellen vorhanden sind.

Was die Arbeitsweise von Cooke sowie die von ihm angewandten zahlreichen Vorsichtsmaßregeln anbelangt, so sei auf die für jeden Atomgewichtschemiker sehr lesenswerten interessanten Originalarbeiten von Cooke verwiesen.

Cooke trachtete, das Atomgewicht des Antimons nach mehreren, voneinander unabhängigen Methoden zu bestimmen.

a) Synthese des Antimontrisulfids. Kugeln von Antimonmetall wurden in Salzsäure bei Gegenwart von etwas Salpetersäure unvollständig gelöst und mit der Lösung so lange gekocht, bis sie farblos wurde und nur dreiwertiges Antimon enthielt. Der Gewichtsverlust der Antimonkugeln ergab die Menge des angewandten Antimons Die erhaltene Lösung wurde mit einer wäßrigen Lösung von Weinsäure verdünnt und durch übersättigtes Schwefelwasserstoffwasser aus einem Syphon gefällt. Der Niederschlag von Antimontrisulfid wurde sechsmal mit heißem Wasser gewaschen, durch die Methode der „umgekehrten Filtration“ gesammelt, zuerst bei 130° getrocknet, dann das rote Trisulfid durch Erhitzen im Wasserstoffstrome bei 210° in die schwarze Modifikation umgewandelt und gewogen. Nach der Wägung wurde das Trisulfid in Salzsäure gelöst und der geringe unlösliche kohlige Rückstand gewogen und eine entsprechende Korrektion eingeführt. Hierbei wurde die kaum berechtigte Annahme gemacht, daß das Gewicht des auf einem kleinen Papierfilterchen gesammelten und offenbar nur bei 100° getrockneten kohligen Rückstandes nicht größer oder kleiner ist, als sein Gewicht, wenn es in dem bei 210° im Wasserstoffstrome getrockneten Antimontrisulfid enthalten war. Beachtenswert ist ferner die Tatsache, daß beim Erhitzen des ursprünglichen, bei 130° getrockneten roten Antimontrisulfids im Wasserstoffstrome bei 175° und 210° sich stets ein deutliches Sublimat zeigte.

Es liegen demnach über das Antimontrisulfid zwei Versuchsreihen vor, von denen in der ersten Reihe das rote Trisulfid (13 Versuche), in der zweiten die schwarze Modifikation (11 Versuche) erhalten und gewogen wurde. In beiden Versuchsreihen wurden stets nahezu gleiche 1,8068—2,3843 g betragende Mengen Antimon verwendet und das Gewicht des Sulfids betrug 2,5301—3,3369 g (rot).

a) Versuchsreihe mit der roten Modifikation. Cooke erhielt in dieser ersten Reihe für den Prozentgehalt an Schwefel im Trisulfid Zahlen, welche zwischen 28,47—28,65 schwankten, so daß das Verhältnis im Mittel beträgt $2Sb:3S = 71,4269:28,5731$. Daraus berechne ich das Atomgewicht $Sb = 120,22$.

b) Versuchsreihe mit der schwarzen Modifikation. Die wie oben angegeben korrigierten Resultate der ersten Versuchsreihe ergaben als Prozentgehalt an Schwefel in dem schwarzen (grauen) Sulfid 28,42—28,60 S. Im Mittel beträgt das Verhältnis: $2Sb:3S = 71,4818:28,5182$ und dies führt zum Atomgewicht $Sb = 120,54$.

Ich halte die Resultate der beiden Versuchsreihen für zu hoch, da keine Rücksicht auf den Umstand genommen wurde, daß das stets mehr oder weniger kolloidale, gefällte Antimonsulfid ein gründliches sechsmaliges Auswaschen mit heißem Wasser nicht verträgt, ohne daß ein Teil desselben in Lösung gelangt. Dieser Verlust an Schwefelantimon muß zu einem zu hohen Atomgewicht führen!

c) Analyse des Antimontrichlorids. Cooke führte dieselbe aus, um die Ursache zu entdecken, warum Dumas (siehe 6) das Atomgewicht nach dieser Methode zu Sb = 121,88 fand. Antimontrichlorid wurde sorgfältig durch Destillation gereinigt und endlich auch dadurch, daß es aus dem geschmolzenen Zustande umkristallisiert wurde. Ein Präparat wurde aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Gewogene Mengen Trichlorid wurden in Wasser und Weinsäure gelöst und unter Beobachtung vieler Vorsichtsmaßregeln mit Silbernitrat gefällt. Das Chlorsilber wurde durch „umgekehrte Filtration“ gesammelt und bei 120° getrocknet. In 17 Versuchen wurden zwischen 0,5326—2,5030 g betragende Mengen $SbCl_3$ verwendet und 1,0021—4,7184 g AgCl erhalten. Das Verhältnis ist $SbCl_3 : 3AgCl = 53,066 : 100$ (Minimum = 52,978; Maximum = 53,184). Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 berechnet, das Atomgewicht Sb = 121,86; mit Ag = 107,90, Sb = 121,84, so daß das Resultat von Dumas bestätigt erschien.

Cooke fand, daß der Fehler dieser Bestimmungsmethode darin liegt, daß das Antimontrichlorid stets geringe Mengen Oxychlorid enthält. Dadurch wird der Chlorgehalt geringer und das Atomgewicht des Antimons zu hoch gefunden.

d) Analyse des Antimontribromids. Das $SbBr_3$ wurde durch Eintragen von feingepulvertem Antimon in eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff dargestellt und nach Verjagen des Broms wurde das Tribromid zunächst über feingepulvertem Antimon umdestilliert und dann aus Schwefelkohlenstoff umkristallisiert. Die Bestimmung des Broms durch Fällen als Bromsilber wurde wie beim Antimontrichlorid ausgeführt.

Es wurden im ganzen 15 Versuche ausgeführt, bei denen 0,9417—2,6974 g $SbBr_3$ verwendet und 1,4749—4,2285 g AgBr erhalten wurde. Das Verhältnis ist im Mittel $SbBr_3 : 3AgBr = 63,830 : 100$ (Minimum = 63,721; Maximum = 63,909). Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Antimons mit Ag = 107,92 zu Sb = 119,906; mit Ag = 107,90 zu Sb = 119,882.

e) Analyse des Antimontrijodids. Die Analyse wurde in derselben Weise wie beim Trichlorid und Tribromid durch Fällen mit Silbernitrat und Wägung des Jodsilbers ausgeführt. Anfangs zeigten sich Schwankungen, doch rührten dieselben davon her, daß das Jodid etwas Oxyjodid enthielt. Das letztere wurde später durch Umsublimieren des Trijodids im Strome reiner und trockner Kohlensäure beseitigt. Cooke führte sieben Versuche aus, bei denen 0,3496—3,2527 g SbJ_3 verwendet und 0,4927—4,5716 g AgJ erhalten wurde. Das Verhältnis ist im Mittel $SbJ_3 : 3AgJ = 71,060 : 100$ (Minimum = 70,956; Maximum = 71,165). Daraus berechnet sich das Atomgewicht des Antimons zu Sb = 119,86.

9. Cooke[14]), 1880—81. Die grundlegende Arbeit von Cooke, deren Resultate unter 8. nur in kurzen Zügen mitgeteilt wurden, wurde von Keßler[15]) ungünstig, aber auch ungerecht kritisiert, dagegen sah Schneider in derselben eine glänzende Bestätigung seiner Bestimmungen. Um die Richtigkeit seiner 1877 erhaltenen Zahlen zu beweisen, führte Cooke neue Versuche

mit Antimontribromid aus, welches nach seinen Erfahrungen sich am besten als Grundlage für die Bestimmung des Atomgewichts des Antimons eignet. Er bediente sich dazu zweier Methoden, von denen die erste mit der unter 8. angewendeten im Prinzip identisch war, doch wurden die Einzelheiten der dabei angewandten analytischen Prozesse so ausgearbeitet, daß sich viel genauere Resultate, als früher, erhalten ließen. Die andere Methode war neu und noch genauer, als die erstere.

a) Gravimetrische Analyse des Antimontribromids. Das Tribromid wurde nach der in der ersten Arbeit (siehe 8.) beschriebenen Methode dargestellt, aber schließlich in einem sinnreich konstruierten Apparat in einem Strome vollständig getrockneter Kohlensäure resublimiert.

Der Verfasser fand bereits in der vorigen Arbeit, daß beim Fällen konzentrierter Lösungen von Antimonhalogenen in wäßriger Weinsäure Kristalle von Silberbrechweinstein $Ag(SbO)H_2O_4(C_4H_4O_2) \cdot H_2O$ gebildet werden, welche in Wasser schwerlöslich sind und das gefällte Silberhalogen verunreinigen können. Deshalb wurde, ebenso wie bei den früheren Versuchen, bei der vorliegenden Versuchsreihe das Entstehen von festem Silberbrechweinstein und die Verunreinigung des Silberbromids durch dasselbe dadurch zu verhindern gesucht, daß die Fällung durch Silbernitrat bei Gegenwart einer so großen Menge Wasser vorgenommen wurde, welche mehr als hinreichend war, um den Silberbrechweinstein völlig in Lösung zu erhalten. Übrigens wurde eine Entstehung einigermaßen größerer Mengen dieses Salzes selbst in wäßriger Lösung dadurch vermieden, daß zum Fällen des Bromsilbers nur ein unbedeutender Überschuß von Silbernitrat verwendet wurde. Das Bromsilber wurde in der schon früher beschriebenen Weise gesammelt und gewogen und in jedem Falle wurde derselbe sorgfältig auf die Gegenwart von Silberbrechweinstein geprüft und frei davon gefunden.

Nach dieser Methode wurden fünf Versuche ausgeführt. Ich führe hier die Einzelheiten derselben an, besonders auch deshalb, weil dieselben in Clarkes „Recalculation" gar nicht angeführt sind. Außer diesen fünf Versuchen führe ich noch zwei weitere Versuche, 6 und 7, an, welche bei Gelegenheit der Ausführung der Atomgewichtsbestimmung nach der zweiten, unter b) angeführten Methode gleichzeitig nach dieser ersten Methode a) erhalten wurden, worüber weiter unten berichtet wird. Ich berechnete das Verhältnis $SbBr_3 : 3AgBr = x : 100$, wie oben in 8d).

Vers. Nr.	$SbBr_3$ g	AgBr g	$SbBr_3 : 3AgBr = x : 100$ x
1.	4,1767	6,5420	63,846
2.	2,0250	3,1734	63,812
3.	1,9999	3,1340	63,813
4.	3,6985	5,7946	63,827
5.	2,8959	4,5361	63,841
6.	3,3053	5,1782	63,831
7.	2,7495	4,3076	63,829
			Mittel 63,829

Aus dem Verhältnis $SbBr_3 : 3AgBr = 63,829 : 100$ ergibt sich das Atomgewicht des Antimons: a) mit $Ag = 107,92$ und $Br = 79,948$ zu $Sb = 119,90$. b) mit $Ag = 107,899$ und $Br = 79,932$ zu $Sb = 119,88$.

b) Zur Kontrolle der obigen Atomgewichtsbestimmungen und um die Genauigkeit derselben noch zu erhöhen, bediente sich Cooke einer damals

neuen, ursprünglich von Stas herrührenden gravimetrisch-volumetrischen Methode, welche auch von Mallet zur Bestimmung des Atomgewichts des Aluminiums angewandt wurde und welche, als die genaueste Methode zur Bestimmung der Atomgewichte von Richards und seinen Schülern zur Bestimmung der Atomgewichte einer Anzahl von Elementen mit dem größten Erfolge weiter ausgebildet und verwendet wurde.

Cooke wog zuerst das Antimontribromid und löste dasselbe in weinsäurehaltigem Wasser auf, dann wurde eine Menge reines Silber genau gewogen in einer Menge, die etwas weniger betrug, als zur vollständigen Fällung des in Lösung vorhandenen Broms nötig war, dasselbe wurde ohne Verlust in Salpetersäure gelöst, die Lösung des Antimontribromids in Weinsäure mit derselben gefällt und die Fällung des Broms wurde im inaktinischen Lichte durch Hinzufügen genau gemessener Mengen einer Silberlösung, die ein Gramm reines Silber im Liter gelöst enthielt, beendet. Auf diese Weise wurde dasjenige Ende der Reaktion erreicht, welches ich in diesem Werke wiederholt als das „Silberende“ bezeichnet habe. Um ein Bild von der schönen Übereinstimmung der nach dieser Methode erhaltenen Resultate zu geben, führe ich die Einzelheiten der von Cooke ausgeführten fünf Versuche an.

Vers. Nr.	$SbBr_3$ g	Ag g	$SbBr_3 : 3Ag = x : 100$ x —	Atomgew. Sb = (Ag = 107,92)
1.	2,5032	2,2528	111,115	119,903
2.	2,0567	1,8509	111,119	119,916
3.	2,6512	2,3860	111,115	119,903
4.	3,3053	2,9749	111,106	119,874
5.	2,7495	2,4745	111,113	119,897
			Mittel 111,114	110,900

Aus dem Verhältnis $SbBr_3 : 3Ag = 111{,}114 : 100$ berechnet sich a) mit Ag = 107,92 das Atomgewicht Sb = 119,90; b) mit Ag = 107,899 das Atomgewicht Sb = 119,88.

Die in den Versuchen 4 und 5 erhaltenen Niederschläge von Bromsilber wurden gesammelt und gewogen. Die erhaltenen Resultate wurden bereits oben in 9a) als Versuche 6 und 7 angeführt. Zur Kontrolle der Genauigkeit der beiden angeführten Methoden wurde aus der Menge des verwendeten Silbers und der Menge des daraus erhaltenen Bromsilbers das Verhältnis der Atomgewichte des Silbers und Broms berechnet und es wurde genau das von Stas erhaltene Verhältnis gefunden.

Kritische Bemerkungen zu den Arbeiten von Cooke. Auf Grund einer persönlichen Erfahrung muß ich den Zahlen, welche sich aus den zahlreichen von Cooke ausgeführten Analysen des Antimontribromids ergeben haben, entschieden den Vorzug geben vor der Zahl Sb = 120,54, die sich aus der nach der etwas umständlichen und nicht ganz einwandfreien Methode ausgeführten Synthese des Trisulfids aus dem Metall ergab. Die auf das Tribromid gegründeten Methoden haben in den einzelnen Versuchsreihen, obwohl verschiedene Präparate nach zwei verschiedenen Methoden analysiert wurden, die übereinstimmenden Zahlen (bei Ag = 107,92), Sb = 119,91 (15 Versuche), Sb = 119,92 (7 Versuche) und Sb = 119,90 (5 Versuche) ergeben, und die ebenfalls auf die Analyse des Trijodids begründete Methode ergab Sb = 119,86. Die beste Übereinstimmung der einzelnen Resultate untereinander ergab die Methode, der die Bestimmung des Verhältnisses $SbBr_3 : 3Ag$ auf gravimetrisch-volumetrischem Wege zugrunde lag, denn die erhaltenen

Zahlen für das Atomgewicht des Antimons schwanken nur zwischen 119,874 und 119,916, so daß die mittlere Abweichung vom Mittel (119,900) nur $\pm$ 0,010 beträgt. Aber obwohl diese Methode fast ganz einwandfrei ist, so ist sie doch nicht frei von einem geringen Fehler. Da das Bromsilber, obwohl es unter die schwerlöslichsten Körper gehört, die wir kennen, in Wasser zu einem gewissen Grade löslich ist, so ist es nicht gleichgültig, ob bei der maßanalytischen Bestimmung des Verhältnisses die Reaktion mit Silberionen oder mit Bromionen beendet, d. h. ob das „Silberende“ oder das „Bromende“ bestimmt wird. Im ersten Falle findet man zuviel Brom und das Atomgewicht wird zu niedrig, im zweiten Falle würde man zu wenig Brom und das Atomgewicht zu hoch finden. Cooke hat den erstgenannten Fehler gemacht. Wie groß ist derselbe?

α) Bei der von mir 1889 ausgeführten Atomgewichtsbestimmung des Tellurs, wobei das Verhältnis $TeBr_4 : 4Ag$ bestimmt wurde, verfuhr ich nach einer der von Cooke angewandten analogen Methode. Als ich wie Cooke nur das „Silberende“ bestimmte, erhielt ich in 4 Versuchen das Atomgewicht Te = 127,684. Als ich jedoch mit einer Silberlösung und einer Bromidlösung „hin und her“ titrierte und das Mittel zwischen diesen beiden Extremen als das wahre Ende der Reaktion oder als die Grenze annahm, erhielt ich Te = 127,721, also eine um 0,037 höhere Zahl, die ich als der Wahrheit näher liegend betrachte. Die zur Fällung einer bestimmten Brommenge erforderlichen Silbermengen verhalten sich in dem ersten und dem zweiten Falle zueinander wie 100,000 zu 99,9913. Führt man eine entsprechende Korrektur der von Cooke in 9b) erhaltenen Zahl ein, so beträgt diese Korrektur zum Atomgewicht des Antimons + 0,031.

β) Eine zweite Korrektion des Atomgewichts, welche bei modernen Atomgewichtsbestimmungen nicht außer acht gelassen werden darf, ist die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum. In den Originalabhandlungen von Cooke finde ich die Anwendung einer Vakuumkorrektion mit keinem einzigen Worte erwähnt und ich will zeigen, in welchem Grade ein Anbringen derselben in der besten Versuchsreihe das Endresultat beeinflußt. Die spezifische Masse des Antimontribromids ist 4,148 bei 23° (Cooke). Das wahre Gewicht von 1 g des in der Luft gewogenen Antimontribromids beträgt demnach (im Vakuum) 1,000289 g und des Silbers 1,000114 g. Man erhält daher statt des in der Luft ermittelten Verhältnisses $SbBr_3 : 3Ag$ = 111,114 : 100 das Verhältnis im Vakuum $SbBr_3 : 3Ag$ = 111,146 : 100,0114. Daraus ergibt sich (mit 107,92) das Atomgewicht Sb = 119,963 (im Vakuum) statt 119,000 (in der Luft). Die Vakuumkorrektion beträgt demnach + 0,063 und dieselbe ist viel größer, als die mittlere Abweichung vom Mittel, ja größer als der Unterschied zwischen dem Maximum und Minimum (0,043). Die Summe der unter *α*) und *β*) berechneten notwendigen Korrekturen beträgt + 0,094 und das korrigierte, nach der besten Methode erhaltene Atomgewicht des Antimons beträgt **Sb = 119,994.** Ich glaube, daß diese Zahl Sb = 119,99 dem wahren Atomgewicht des Antimons viel näher liegt, als alle übrigen Zahlen. Mit der noch von vielen Chemikern angewandten Basis Ag = 107,93 berechnet man Sb = 120,005, mit Ag = 107,899 dagegen Sb = 119,971.

10. Schneider[16]), 1880. Um zu prüfen, ob die von Keßler gegen die von Cooke erhaltenen Resultate gemachten Einwendungen richtig sind, wiederholte Schneider mit verfeinerten Mitteln seine früheren Analysen (siehe 3.) des Antimonglanzes von Arnsberg, indem er denselben im Wasser-

stoffstrome zu metallischem Antimon reduzierte und für die in dem Mineral enthaltenen Verunreinigungen sinnreiche Korrektionen anbrachte. Er fand in drei Versuchen, daß im Mittel das Verhältnis $2Sb:3S = 71,459:28,541$ beträgt (Maximum = 28,546; Minimum = 28,534. Daraus folgt Sb = 120,41. Da bei der Reduktion ein Teil des Schwefels beim metallischen Antimon bleibt, der schwerlich genau als Bariumsulfat zu ermitteln ist, so halte ich diese Zahl für zu hoch. Im übrigen verweise ich auf die am Ende dieses Kapitels befindlichen „Schlußfolgerungen“.

11. Pfeifer[17]), 1881. Der Verfasser versuchte das elektrolytische Äquivalent des Antimons zu bestimmen, aber die erhaltenen Resultate sind offenbar unrichtig.

a) Zunächst wurde das Antimon mit dem Kupfer verglichen. Drei Versuche, in denen 1,412—3,367 g Sb gegen 1,1008—2,6249 g Cu durch denselben Strom niedergeschlagen wurden, ergaben im Mittel das Verhältnis $3Cu^{II}:2Sb^{III} = 100:128,259$ (Minimum = 128,236; Maximum = 128,272). Daraus folgt das Atomgewicht Sb = 122,36.

b) Durch Vergleich mit Silber wurden 7 Versuche ausgeführt, wobei gegen 4,390—10,116 g Sb, 11,697—26,972 g Ag niedergeschlagen wurden. Das Verhältnis ist im Mittel $3Ag:Sb = 100:37,485$ (Minimum = 37,406; Maximum = 37,577). Daraus folgt mit Ag = 107,92 das Atomgewicht Sb = 121,36.

12. Bongartz[18]), 1883. Der Verfasser ermittelte das Verhältnis zwischen dem metallischen Antimon und dem Bariumsulfat, welches aus dem mit dem dreiwertig angenommenen Antimon sich verbindendem Schwefel erhalten wurde. Metallisches Antimon wurde gewogen und in einer Schwefelkaliumlösung gelöst. Die Lösung wurde verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure (!) das reine Trisulfid (?) gefällt. Dieses wurde mit Wasser gründlich gewaschen (wobei angenommen wurde, daß sich dabei von dem wenigstens teilweise kolloidalen Sulfid keine Spur löst), dann wurde es mit Hydroperoxyd oxydiert und das aus der Lösung gefällte (als rein und antimonfrei angenommene) Bariumsulfat gewogen. Die in den 12 Versuchen angewandten Mengen Antimon betrugen 0,5388—1,4921 g und das erhaltene Bariumsulfat wog 1,5655—4,3325 g.

Clarke berechnet das Verhältnis $2Sb:3BaSO_4 = 100:290,306$ als Mittel; die Resultate schwanken zwischen 289,835—290,553. Das Atomgewicht berechne ich daraus zu Sb = 120,64.

Ich halte diese Zahl für zu hoch, wahrscheinlich infolge eines Verlustes entweder an Schwefelantimon oder an Schwefel. Übrigens ist die Methode der Bestimmung des Schwefels als Bariumsulfat, wie jetzt allgemein bekannt ist, mit einer ganzen Reihe von Fehlerquellen behaftet, welche dieselbe als Grundlage moderner Atomgewichtsbestimmungen ungeeignet erscheinen lassen.

13. Popper[19]), 1886, bediente sich derselben Methode wie Pfeifer in 11., wobei in einigen Fällen in demselben Stromkreis, in welchem das Silber gefällt wurde, zwei Fällungen des Antimons zu gleicher Zeit vorgenommen wurden. So betrug in der Versuchsreihe, in welcher 9 Silberfällungen gegen 15 Antimonfällungen vorgenommen wurden, die kleinste gefällte Menge 3,9655 g Ag gegen 1,4856 und 1,4788 g Sb, während die größte Quantität 15,1786 g Ag gegen 5,6860 und 5,6901 g Sb betrug. Das Verhältnis beträgt im Mittel $3Ag:Sb = 100:37,434$ und die 15 erhaltenen Resultate variieren zwischen 37,250—37,547. Der Mittelwert ergibt das Atomgewicht Sb = 121,29.

14. Friend und Smith[20]), 1902. Diese nach einem im Prinzip neuen Verfahren ausgeführte Untersuchung stellt die chronologisch letzte Arbeit über das Atomgewicht des Antimons vor. Durch zehnmaliges Umkristallisieren gereinigter Brechweinstein wurde zuerst durch 16stündiges Trocknen bei 150° „entwässert" und dann durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome zur dunklen Rotglut das darin enthaltene Kalium in Chlorkalium übergeführt.

Da die Entwicklung der Kohlensäure und des Wasserdampfes ein Verspritzen veranlaßte, so glaubten die Verfasser den dadurch hervorgebrachten Versuchsfehler durch Erhitzen des Salzes im doppelten Porzellantiegel verhindern zu können. Nach erfolgter Umwandlung wurde die entstandene Kohle durch Erhitzen im Sauerstoffstrome zum größten Teil verbrannt. Der kohlige Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Chlorkaliumlösung filtriert und eingedampft und nach dem Trocknen über der Flamme (bei welcher Temperatur?) wurde das Chlorkalium gewogen.

Es wurden im ganzen acht Versuche ausgeführt, wobei der Brechweinstein 1,19481—2,95272 g und das erhaltene Chlorkalium 0,27539—0,68064 g wog. Mit den Atomgewichten H = 1,00762; C = 12,00, K = 39,116 und Cl = 35,463 berechne ich aus dem unten angeführten Verhältnis als Mittel das Atomgewicht zu Sb = 120,43.

Ich bemerke, daß das Verhältnis $C_4H_4KSbO_7 : KCl = 100 : 23,0484$ ein für eine Atomgewichtsbestimmung recht ungünstiges ist, da eine Größe (das Molekulargewicht des Brechweinsteins) mit einem zu kleinen, weniger als ein Viertel derselben betragenden Maße gemessen wird. Wenn der Brechweinstein, der an sich ein sehr komplexes und deshalb sehr schwer im „atomgewichtsreinen" Zustande darstellbares Salz ist, unvollständig „entwässert" war oder, wenn ein geringer Verlust an Chlorkalium stattgefunden hatte, was wohl recht möglich war, erstens da es unwahrscheinlich ist, daß das von den Verfassern beobachtete „Verspritzen" gänzlich vermieden wurde oder zweitens, weil entweder der kohlige Rückstand oder die angewandten Papierfilter geringe Mengen von Chlorkalium zurückgehalten haben konnten, so würde das Atomgewicht des Antimons zu hoch gefunden werden.

Wie man sieht, liegen der Ermittlung des obigen ungünstigen Verhältnisses nicht ganz einwandfreie Operationen zugrunde. Ja es stellt die genaue Ermittlung des Gewichts des ganz wasserfreien, aber dennoch unzersetzten Kaliumchlorids als „ideales" KCl an sich ein schwieriges Problem der praktischen Stöchiometrie vor!

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Sb =
Berzelius	1812	$2Sb : Sb_2O_4$	129,0
		$2Sb : Sb_2S_3$	128,9
Keßler	1855—1860	$Sb_2O_3 : 2O$	120,86
		$2Sb : 2O$	121,31
		$2SbCl_3 : 2O$	121,21
		$SbCl_3 : 3AgCl$	124,26
		$3[C_4H_4KSbO_7 \cdot 1/2 H_2O] : K_2Cr_2O_7$	119,59
Schneider	1856	$Sb_2S_3 : 2Sb$	120,53†
Rose (Weber)	1856	Analysen des $SbCl_3$	120,63
Dexter	1857	$2Sb : Sb_2O_4$	122,46
Dumas	1859	$SbCl_3 : 3Ag$	121,88

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Sb =
Unger	1871	$3Na_2SO_4 : Sb_2S_5$ im Schlippeschen Salz	119,71
Cooke	1877	$2Sb : Sb_2S_3$ (rote Form)	120,22†
		dito (schwarze Modifikation)	120,54†
		$SbCl_3 : 3AgCl$ (Ag = 107,92)	121,86
		(Ag = 107,90)	121,84
		$SbBr_3 : 3AgBr$ (Ag = 107,92)	119,91*
		(Ag = 107,90)	119,88*
		$SbJ_3 : 3AgJ$ (Ag = 107,92)	119,86*
Cooke	1880—81	$SbBr_3 : 3AgBr$ (Ag = 107,92)	119,90*
		(Ag = 107,90)	119,88*
		$SbBr_3 : 3Ag$ (Ag = 107,92)	119,90*
		korrigiert auf das Vakuum etc.	119,99**
		(Ag = 107,90)	119,88*
		mit Vakuumkorrektion etc.	119,97**
		mit Ag = 107,93 im Vakuum	120,01**
Schneider	1880	$Sb_2S_3 : 2Sb$	120,41†
Pfeifer	1881	$3Cu^{II} : 2Sb^{III}$	122,36
		$3Ag : Sb^{III}$	121,36
Bongartz	1883	$2Sb^{III} : 3BaSO_4$	120,64
Popper	1886	$3Ag : Sb^{III}$	121,20
Friend und Smith	1902	$C_4H_4KSbO_7 : KCl$	120,43†

Schlußfolgerungen. Bei der endgültigen Erwägung darüber, welche von den 32 in der vorstehenden Übersicht angeführten Zahlen genügend verläßlich sind, um aus ihnen auf den wahrscheinlichst richtigen Wert des Atomgewichts des Antimons schließen zu können, kann eine Reihe derselben, 17 an der Zahl, meiner Ansicht nach außer Betracht gelassen werden. Es sind diejenigen Zahlen, welche weder mit Kreuzchen noch mit Sternchen bezeichnet sind. Der Reihe nach ist es zunächst die nur approximative, zu hohe Zahl von Berzelius (129,0), dann die offenbar nicht hinreichend genauen Zahlen von Keßler (119,59—124,26). Der Wert von Rose (120,63) ist nur für den niedrigen Wert bestätigend, macht aber keinen Anspruch auf eine genaue Atomgewichtsbestimmung und dasselbe gilt von der Zahl von Unger (119,71). Die aus dem Trichlorid abgeleiteten Werte von Dumas (121,88) und von Cooke (121,86) sind, wie im Texte dargetan, infolge eines Gehalts an Oxychlorid zu hoch. Die auf elektrolytischem Wege erhaltenen Zahlen von Pfeifer (121,36—122,36) und von Popper (121,20) sind entschieden zu hoch, wahrscheinlich deshalb, weil die dem Prozesse zugrunde liegende Reaktion nicht „glatt" verläuft, was sich schon aus der mangelhaften Übereinstimmung der Resultate der einzelnen Versuche ergibt. Endlich wurde die entschieden zu hohe Zahl von Bongartz (120,64) aus den im Texte unter 12. angeführten Gründen ausgeschlossen.

Es bleiben für unsere Zwecke nur zwei Zahlenreihen übrig. Es sind dies zunächst die mit einem † bezeichneten fünf Werte, welche sich sämtlich zwischen 120,22—120,54 bewegen und von denen die zwei: Sb = 120,53 und 120,41 von Schneider durch Analyse des Antimonglanzes gefunden wurden. Es ist allgemein bekannt, daß chemisch reine („atomgewichtsreine") Substanzen

in der Natur überhaupt nicht vorkommen und da man für die darin enthaltenen, durch analytische Prozesse desto schwerer genau zu ermittelnden Verunreinigungen, je weniger ihre Menge beträgt, mehr oder weniger unsichere Korrektionen anbringen muß, so kann hier erklärt werden, daß Analysen von Mineralien für genaue, moderne Atomgewichtsbestimmungen nicht geeignet sind. Fast dasselbe gilt von der durch Synthese des Antimontrisulfids von Cooke erhaltenen zweiten Zahl Sb = 120,54, welche sich nicht aus dem Gewicht des reinen Antimonsulfids ergab, sondern welche erhalten wurde, als aus dem Gewicht eines auf umständlichem Wege dargestellten unreinen grauen Trisulfids nach Anbringen einer Korrektion für die darin enthaltenen Verunreinigungen von unbekannter Zusammensetzung das Gewicht des „reinen" Antimontrisulfids berechnet wurde. Viel näher dem richtigen Werte scheint die Zahl Sb = 120,22 zu liegen, die sich ohne alle Korrektionen aus dem Gewichte des roten Antimontrisulfids ergab und selbst diese halte ich für zu hoch. Aus den im Texte unter 14. näher angegebenen Gründen halte ich die von Friend und Smith erhaltene Zahl Sb = 120,43 ebenfalls für zu hoch.

Dagegen wurden von Cooke durch 34 Analysen des Antimontribromids und Antimontrijodids, die mit nach verschiedenen Methoden dargestellten Präparaten nach verschiedenen Methoden ausgeführt wurden, Werte für das Atomgewicht des Antimons erhalten (dieselben sind mit einem * bezeichnet), die von der Zahl Sb = 119,9 nur unbedeutend abweichen und meine eigene persönliche Erfahrung über die Vorteile der angewandten Methode, die als die genaueste unter allen Atomgewichtsbestimmungen von Elementen anzusehen ist, wenn auch ihre Schärfe seit 1880 noch vervollkommnet wurde, führt mich zu der Überzeugung, daß die Zahl Sb = 119,9 nur um einige Einheiten der zweiten Dezimale zu niedrig sein kann. Es sind mir keine Fehlerquellen der angewandten Silbermethode bekannt, welche in einem solchen Sinne eingewirkt haben konnten, daß die Zahl Sb = 119,9 um 0,3 oder 0,5 kleiner als der richtige Wert gefunden worden wäre. Wird außerdem eine Vakuumkorrektion angebracht, die Cooke anzubringen versäumte und die + 0,063 beträgt, und die kleine Korrektion für die Löslichkeit des Bromsilbers, so erhält man eine Zahl Sb = 119,994 (**), die von der runden Zahl Sb = 120,0 so wenig verschieden ist, daß man dieselbe als das wahrscheinlichst richtige Atomgewicht des Antimons ansehen kann, solange keine neuen, mit den modernsten Mitteln ausgeführten Analysen des Antimontribromids vorliegen, welche einen systematischen Fehler der angewandten Methoden entdecken lassen würden. Ein solcher Fehler könnte z. B. in der Anwendung von nicht ganz reinem Silber liegen, wodurch in der einen Versuchsreihe ein zu niedriges Atomgewicht gefunden worden sein konnte.

Beim Antimon zeigt sich in klarer Weise, wie richtig wir vorgingen, als wir uns an den Grundsatz hielten, daß das endgültige Atomgewicht nicht als Mittelwert aus allen, guten und mangelhaften Einzelbestimmungen, selbst nicht unter Anwendung der für solche Methoden ungeeigneten Wahrscheinlichkeitsrechnung*) berechnet werden darf. Nach der letzteren Methode berechnet Clarke den Mittelwert Sb = 121,22 und von diesem unrichtigen Wert sagt er, daß „die mathematische Kombination keinen wirklichen Wert

*) Siehe darüber Bd. II, 2, S. 26.

besitzt". Nach Ausschluß einer Reihe von Resultaten gibt er als Durchschnitt der auf das Bromid, Jodid und Sulfid basierten Bestimmungen das allgemeine Mittel zu Sb = 120,43 an. Die internationale Atomgewichtskommission nahm in den ersten Jahren Sb = 120 an, seit 1902 nimmt sie Sb = 120,2 an, Richards in seinen Tabellen dagegen Sb = 120,0.

Wir nehmen als das wahrscheinlichst richtige Atomgewicht des Antimons die Zahl

Sb = 120,0 (II)

an, wobei jedoch nicht ausgeschlossen ist, daß neue, exakte Untersuchungen dieselbe um einige wenige Einheiten der ersten Dezimalstelle höher finden lassen könnten.

---

1) Siehe die Artikel „Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte" in den Bänden II, 2, S. 26; III, 2, S. 4 und in dem vorliegenden Bande.

2) Berzelius, Afhandlingar i Fysik, Kemi etc. V, 490; K. Vet. Akad. Handl. 1812, 189; Gilb. Ann. **42**, 283, 1812; Schweiggers Journ. **6**, 155, 1812; **22**, 70; **23**, 200, 1818; Pogg. Ann. **8**, 1, 1826. Siehe auch sein Lehrbuch. 5. Aufl. 3. Bd. 1206, 1845.

3) Berzelius, Schweiggers Journ. **6**, 149, 1812.

4) Keßler, Pogg. Ann. **95**, 204, 1855.

5) Keßler, Pogg. Ann. **113**, 134, 1860.

6) Schneider, Pogg. Ann. **97**, 483; **98**, 293, 1856.

7) H. Rose, Pogg. Ann. **98**, 455, 1856.

8) Dexter, Pogg. Ann. **100**, 563, 1857.

9) Brunck, Zeitschr. anal. Chem. **34**, 171, 1895.

10) Baubigny, Compt. rend. **124**, 499, 560, 1897.

11) Dumas, Ann. chim. phys. [3] **55**, 175, 1859.

12) Unger, Archiv d. Pharm. **197**, 194, 1871.

13) J. P. Cooke, Proc. Amer. Acad. XIII, 1—71, 1877.

14) Cooke, Proc. Amer. Acad. XV, 251, 1880, vorläufige Mitteilung. Daselbst XVII, 1—22, 1881, weitere Versuche; s. auch Berichte **13**, 951, 1880.

15) Keßler, Berichte **12**, 1044, 1879.

16) Schneider, Journ. prakt. Chem. [2] **22**, 131, 1880.

17) Pfeifer, Liebigs Annalen **209**, 174, 1881.

18) Bongartz, Berichte **16**, 1942, 1883.

19) Popper, Liebigs Annalen **233**, 153, 1886.

20) Friend und Smith, Journ. Amer. Chem. Society **23**, 502, 1901.

Brauner.

Antimon.

Vorkommen. Das Antimon, welches in seinen Eigenschaften auf der Grenze zwischen Metallen und Nichtmetallen steht, findet sich im gediegenen Zustande. Es ist relativ selten, doch hat man in neuerer Zeit in Queensland und Neu-Süd-Wales reiche Lager des Elements von ziemlich hohem Reinheitsgrade aufgefunden. Sehr viel häufiger tritt es in Verbindung mit anderen Stoffen auf. Die Zahl der Antimonerze ist eine ziemlich große. Die wichtigsten sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Erz	Zusammensetzung	Erz	Zusammensetzung
Gediegen Antimon	Sb	Plagionit	$Sb_8S_{17}Pb_4$
Valentinit, Senarmontit	Sb_2O_4	Burnonit	$Sb_4S_7Pb.Cu_4Sb_2S_3$
Antimonocker	Sb_2O_7	Wolfsbergit (Kupferantimonglanz)	$Sb_2S_4Cu_2$
Antimonblende	Sb_2S_2O	Miargyrit	$Sb_2S_4Ag_2$
Grauspießglanzerz	Sb_2S_3	Pyrargyrit (Rotgiltigerz)	$Sb_2S_6Ag_6$
Zinkenit	Sb_2S_4Pb	Stephanit (Sprödglaserz)	$Sb_2S_8Ag_{10}$
Heteromorphit (Federerz)	$Sb_2S_5Pb_2$	Berthierrit	Sb_2S_4Fe
Boulangerit	$Sb_2S_6Pb_3$		
Jamesonit	$Sb_4S_9Pb_3$		

Das wichtigste und technisch allein in Betracht kommende Erz ist das Grauspießglanzerz, der Antimonit.

Historisches. Dieses Erz ist schon seit den allerältesten Zeiten bekannt, es wird seiner z. B. im Alten Testamente Erwähnung getan, die Frauen brauchten den Spießglanz zum Dunkelfärben der Augenbrauen.

Eine Beschreibung des Spießglanzes findet man bei Dioscorides, der ihn *στίμμι*, und bei Plinius, der ihn stibium nennt.

Das chemische Symbol Sb für das Antimon ist von dieser lateinischen Bezeichnung abgeleitet. (Kopp, Gesch. d. Chemie.)

Aber nicht nur der Spießglanz, sondern auch das freie Metall scheinen schon lange bekannt zu sein, es sind wenigstens Gefäße ausgegraben worden, z. B. eine alte chaldäische Vase, welche aus gediegenem Antimon besteht (s. Berthelot). Das Antimonmetall spielt in der chinesischen Heilkunde eine große Rolle, man denke an den Brechkelch und an die bekannte „ewige Pille".

Dem Namen „antimonium" begegnet man zuerst in den lateinischen Übersetzungen der Werke Gebers, er versteht darunter den Spießglanz.

Mit der Chemie des Antimons haben sich namentlich die Jatrochemiker sehr eingehend befaßt, die Kenntnis der Antimonverbindungen, die vielfach

zu Heilzwecken Verwendung fanden, ist schon früh eine ziemlich weitgehende. Im Jahre 1460 bereits erschien eine zusammenfassende Abhandlung über das Antimon, der „Triumphwagen des Antimonii" von Basilius Valentinus, in dem die Methode der Darstellung des Elements aus dem „Spießglas" eingehend beschrieben wird.

Gewinnung. Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung des reinen Antimons dient fast nur das Schwefelantimon, der Spießglanz. Man trennt ihn zunächst von der begleitenden Gangart durch einen Schmelzprozeß, die sogenannte Saiger-Arbeit. Sie wird ausgeführt in Tontöpfen, welche in Öfen stehen und am Boden Öffnungen enthalten, durch welche das Saigerprodukt, das sogenannte „Antimonium crudum" in Untersätze durchfließen kann. Für ärmere Erze hat man besondere Öfen, z. B. für kontinuierlichen Betrieb, konstruiert, deren Beschreibung hier zu weit führen würde (vgl. Schnabel, Metallhüttenkunde, Bd. 2).

Aus dem Antimonium crudum läßt sich das Metall in verschiedener Weise zur Abscheidung bringen. Die hüttenmännische Verarbeitung geschieht entweder so, daß man das Schwefelantimon mit metallischem Eisen zusammenschmilzt, wobei sich Schwefeleisen und Antimonmetall bildet. Es ist das die sogenannte Niederschlagsarbeit, oder indem man das Sulfid — auch Erze sind direkt verwendbar — durch Rösten in Oxyde überführt und diese dann durch Kohle unter Zuschlag schlackebildender Substanzen reduziert. Auch bei der Niederschlagsarbeit gibt man gern einen Zusatz von Glaubersalz und Kohle, da sich die aus Schwefeleisen und Schwefelnatrium bestehende Schlacke viel leichter vom Metall trennen läßt, als das Schwefeleisen allein.

Das nach diesen Prozessen erhaltene rohe Antimonmetall ist 93 bis 97 proz. Es enthält eine große Menge von Verunreinigungen, meist metallischer Natur, etwas Kupfer, Eisen, Arsen, Schwefel, unter Umständen auch Blei.

Zur Raffination schmilzt man das rohe Metall nochmals mit Schwefelantimon und Soda zusammen. Dabei gehen Eisen, Kupfer und Arsen als Sulfide in die Schlacke, die Metalle setzen sich mit Schwefelantimon um, es entsteht metallisches Antimon und die Sulfide der anderen Metalle. Nur das Blei läßt sich auf diesem Wege nicht entfernen. Der Regulus, welcher sich unter der Schlacke sammelt, hat nach dem langsamen Erkalten eine strahligkristallinische Oberfläche (Antimonstern), an ihr kann man die Reinheit des Metalls erkennen, bleihaltige Reguli zeigen diese Struktur nicht.

Die Hauptproduktionsländer sind Großbritannien, Österreich-Ungarn und Frankreich. 1895 lieferte Österreich 1935 t, Frankreich im Jahre zuvor 6150 t. Der Preis für 100 kg beläuft sich auf 60 Mark.

Die **Verwendung** des Antimons ist eine mannigfaltige. Das Metall dient zur Herstellung von Legierungen, eine Antimonbleilegierung ist das Letternmetall, eine Zinnantimonlegierung das Britanniametall. Schwefelantimon wird in der Feuerwerkerei und zum Vulkanisieren von Kautschuk, Antimonzinnober als Anstrichfarbe verwendet. Ferner benutzt man verschiedene Antimonpräparate zum Beizen der Gewebe für Färbereizwecke. Zur Herstellung medizinischer Präparate, deren Zahl allerdings immer geringer wird, werden ebenfalls nicht unbeträchtliche Mengen von Antimon verbraucht.

Reinigung. Für letzteren Zweck ist ein Antimon erforderlich, welches von den letzten Arsenspuren sorgfältig befreit sein muß. Das beste, allerdings etwas umständliche Verfahren, welches sicher zum Ziele führt, ist von Wöhler angegeben und später von C. Meyer modifiziert worden. Man glüht das

arsenhaltige Metall mit dem anderthalbfachen seines Gewichts Natronsalpeter und einem halben Gewicht Soda. Dabei geht das Arsen in Natriumarseniat, das Antimon in Antimoniat über, das leichtlösliche arsensaure Salz kann durch Auswaschen mit heißem Wasser leicht von dem unlöslichen Antimoniat getrennt werden. Das letztere reduziert man nach dem Trocknen mit reinem Weinstein. Das Reduktionsprodukt enthält noch Kalium, welches durch Behandeln mit Wasser leicht zu entfernen ist.

Außer dieser Vorschrift existiert noch eine große Reihe anderer, auf welche hier nur hingewiesen sei (vgl. Literaturverzeichnis).

Elementares Antimon.

Das Antimon bildet wie der Phosphor und das Arsen mehrere Modifikationen; außer der wichtigsten und am längsten bekannten, dem grauen Antimonmetall kennt man noch eine zweite metallische, welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, explosiv zu sein. Mit der letzteren ist vielleicht identisch das sogenannte schwarze Antimon (Stock und Siebert). Diese Formen sind labil und gehen freiwillig in die stabile metallische Form über. Die allerlabilste Modifikation ist das gelbe Antimon, welches dem weißen Phosphor und dem gelben Arsen entspricht und keine metallischen Eigenschaften besitzt. Man kann es nur unter ganz besonderen Umständen bei der Temperatur der flüssigen Luft und unter Lichtabschluß erhalten.

Metallisches Antimon. Das reine Antimon ist ein silberweißes, glänzendes, aber sehr sprödes Metall, welches sich pulvern läßt. Beim langsamen Abkühlen erstarrt es großkristallinisch. Die Kristalle sind hexagonal, isomorph mit der grauen Modifikation des Arsens.

Der Habitus der Rhomboeders (Marx, Mitscherlich, Rose) ist würfelähnlich, der Endkantenwinkel des Hauptrhomboeders ist fast ein rechter, er beträgt 87° 35'. Die Kristalle zeigen zweierlei Blätterdurchgänge, die einen parallel den Flächen des Rhomboeders, die anderen treten als Abstumpfungen der Seitenkanten auf, einem stumpferen Rhomboeder entsprechend. Auch Zwillinge finden sich vor. Das spezifische Gewicht beträgt nach den Untersuchungen von Kahlbaum, Siedler und Rot 6,5178. Die Dichte des als Mineral vorkommenden, meist durch fremde Substanzen verunreinigten schwankt zwischen 6,5 und 6,7.

Die kubische Ausdehnung zwischen 0 und 100° beträgt 0,003161. Der lineare Ausdehnungskoeffizient ist von der Richtung abhängig, er hat bei 40° nach der Rhomboederachse den Wert 0,00001692, senkrecht dazu 0,00000882 (Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, Tab.).

Temperaturintervall	Spez. Wärme	Beobachter
— 186 bis — 79°	0,0462	Behn
— 79 „ + 18	0,0484	„
— 75 „ — 20	0,0499	Pebal und Jahn
— 20 „ 0°	0,0486	„
0 „ + 33	0,0495	„
0 „ 100	0,0495	Bunsen
17 „ 92	0,05079	Gaede
15°	0,04890	Naccari
100	0,05031	„
200	0,05198	„
300	0,05366	„

as Metall ist ein Leiter der Elektrizität und der Wärme. Die Leit-
it in reziproken Ohm hat bei 0° den Wert 2,71 · 10⁴, bei 0 bis 37°
Schmelzpunkt fest 0,62 · 10⁴, flüssig 0,88 · 10⁴ und bei 860°
as absolute Wärmeleitungsvermögen ist bei 0°—30° 0,042, bei
bei 100° 0,0396 (Landolt, Börnstein, Meyerhoffer, Tab.).
he Wärme des festen Antimons ist mehrfach gemessen worden
örnstein, Meyerhoffer, Tab.).
olborn und Day) geht das Metall in den flüssigen Zu-
nelzfluß vermag nicht nur Metalle, sondern auch Sulfide,
ufzulösen. Diese Zusätze drücken den Schmelzpunkt
Pélabon gelungen, die kryoskopische Konstante zu ermitteln,
Wert 1240.
r Siedepunkt des Metalls liegt bei 1300° unter Atmosphärendruck,
Vakuum des Kathodenlichtes bereits bei 290° (Krafft und Bergfeld).
Die Farbe des Antimondampfes soll grün sein (Linck).

Aus der Dampfdichte ist das Molekulargewicht des Antimons ermittelt worden, es haben sich die folgenden Werte ergeben:

Temperatur	Molekulargewicht (Biltz u. V. Meyer)
1572°	310 = $Sb_{2,96}$
1640°	282 = $Sb_{2,68}$.

Der Dampf des Antimons scheint also aus einfacheren Molekülen zu bestehen, als der Phosphor- und Arsendampf. Vielleicht hat man es aber mit einer Mischung von einfachen und komplizierteren Molekülen zu tun.

Auf einfache Werte deuten auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Heycock und Neville an gelöstem Antimon hin. In Cadmiumlösung ergab die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung den Wert Sb, in Bleilösung Sb_2. Die flüssigen Legierungen des Antimons mit Cadmium und Blei sind als richtige Lösungen aufzufassen.

Explosives Antimon. Elektrolysiert man eine Auflösung von Antimonchlorür in Salzsäure unter Benutzung von Antimonmetall als Anode, einem Platinblech als Kathode, so wird metallisches Antimon auf der Kathode niedergeschlagen. Das so gewonnene Metall unterscheidet sich aber wesentlich von dem gewöhnlichen. Es hat eine viel geringere Dichte als dieses, nämlich 5,78 und explodiert, wenn man es mit einem spitzen Gegenstand kratzt, unter Wärmeentwicklung und Ausstoßung eines weißen Rauches. Kräftige Detonationen, welche von Lichtentwicklung und Wärmeentbindung begleitet sind, erhält man, wenn man vorsichtig von der Elektrode abgelöste Teilchen in einer Reibschale kräftig mit dem Pistill zureibt. Ähnlich sind die Erscheinungen beim Erhitzen der trockenen Substanz auf 200°. Als Reaktionsprodukt entsteht gewöhnliches Antimon. Das explosive Antimon reißt bei seiner Abscheidung aus der Lösung stets mehr oder minder große Mengen von Antimonchlorür mit, die dann durch die Erhitzung beim Umwandlungsvorgang ausgetrieben werden (Gore, Böttger, Pfeiffer).

In der jüngsten Zeit sind von E. Cohen und seinen Schülern eingehende Untersuchungen über die merkwürdige explosive Modifikation und ihre Bildungsbedingungen angestellt worden. Man erhält sie durch Elektrolyse von Chlorür- und Bromürlösungen, dagegen nicht aus Fluorürlösungen, aus ihnen scheidet sich die gewöhnliche Form rein ohne Beimischung von Halogenid ab. Die Entstehung der explosiven Modifikation ist an bestimmte Temperaturen und Halogenidkonzentrationen gebunden, die Konzentration der Wasser-

stoffionen dagegen ist ohne Bedeutung. Folgende Tabelle gibt über Temperatur- und Konzentrationseinfluß bei Antimonchlorürlösungen Auskunft.

Konzentration
10 % $SbCl_3$ bei 16—17° glänzend, explosiv, 23° nicht glänzend, nicht explosiv
15,6 „ „ 0° „ „ 30° „ „ „ „
21,2 „ „ 10° „ „ 50° „ „ „ „

Je größer also die Konzentration ist, um so höher kann man mit der Temperatur gehen, ohne daß Bildung der gewöhnlichen Modifikation eintritt.

Der Gehalt des explosiven Produkts an den Bestandteilen der Lösung ist aber keineswegs für dieses charakteristisch. Auch das nicht explosive Antimon enthält, wenn es aus Chlorür- oder Bromürlösungen abgeschieden wird, Halogenverbindungen, die in dem Metall in fester Lösung enthalten sind. Daher wird auch, wenn man ein halogenhaltiges explosives Präparat unter Äther zur Umwandlung bringt, kein Halogenid an diese Flüssigkeit abgegeben. Es ist nicht möglich, es dem Präparat durch Auskochen mit Lösungsmitteln merklich zu entziehen. Die Menge des von dem Metall aufgenommenen Halogenids ist um so größer, je höher die Konzentration der Lösung ist (vgl. Tabelle).

Präparat	Bildung bei Elektrolyse von:	Konzentrationsintervall der elektrolysierten Lösg.	Aus dem elektrolytisch abgeschiedenen Metall läßt sich beim Erhitzen austreiben in Gew.-Proz.
Reines Antimon	SbF_3 in HF-Lösung	Beliebig	SbF_3 0,0
Nicht explosives Antimon	a) $SbCl_3$ in wäßriger HCl-Lösung,	0—9	$SbCl_3$ 1,7
	b) $SbCl_3$ in methylalkoholischer HCl-Lösung	0—44	„ 1,8
Explosives Antimon	a) $SbCl_3$ in wäßriger HCl-Lösung,	10—86	„ 4,5—10,5
	b) in methylalkoholischer HCl-Lösung	48—86	„ 3,8—10,2
„	SBr_3 in wäßriger HBr-Lösung	4—68	$SbBr_3$ 11—14
„	SbJ_3 in wäßriger HJ-Lösung	5—50	SbJ_3 18—19

Durch Bestimmung der Lösungswärme des explodierten Antimons in einer Brom-Schwefelkohlenstofflösung ist der Nachweis erbracht worden, daß diese Form mit der gewöhnlichen metallischen identisch ist. Die Lösungswärme der explosiven Modifikation ist höher, die Differenz zwischen beiden ergibt die Umwandlungswärme, welche pro Gramm 20 bis 21 Cal beträgt.

Das Auftreten dieser Explosionswärme läßt sich sehr schön demonstrieren, wenn man in ein dickwandiges Glasrohr (ca. 15 cm Länge, 1 cm lichte Weite) außer einer Stange des explosiven Materials (etwa 10 g) 5 ccm Äther gibt und das Rohr mittels eines Kautschukstopfens verschließt. Schüttelt man das Rohr leise, so bekommt man die explosive Umwandlung, die freiwerdende Wärme erzeugt plötzlich eine beträchtliche Menge Ätherdampf, so daß der Stopfen mit Gewalt aus dem Rohr herausgeschleudert wird.

Die Empfindlichkeit der explosiven Modifikation nimmt ab mit der Menge

des Halogenids, welches sie gelöst enthält, so sind die aus konzentrierten Bromürlösungen erhaltenen Präparate nur sehr schwer durch Kratzen zur Explosion zu bringen. Auch tiefe Temperaturen erhöhen die Beständigkeit; kühlt man eine explosive Stange auf —80° ab, so kann man sie im Mörser zu einem feinen Pulver zerreiben, ohne daß Explosion eintritt.

Die explosive Modifikation ist metastabil gegen die gewöhnliche und zwar scheint es, daß diese Metastabilität bei allen Temperaturen vorhanden ist. Die beiden Modifikationen würden also als monotrop dimorph aufzufassen sein. Ob die Explosive kristallinisch oder amorph ist, ist nicht mit Sicherheit festgestellt, die älteren Beobachter scheinen das letztere anzunehmen. Cohen hat nun versucht, den Unterschied in der freien Energie der beiden Formen auf elektrometrischem Wege zu bestimmen, indem er eine Kette

Sb (gewöhnl.)	$SbCl_3$ sol	Sb (explosiv)

konstruierte und deren elektromotorische Kraft ermittelte. Sie ergab sich zu 18 Millivolt. Das explosive Metall war, als metastabile Form, negativ gegen das gewöhnliche.

Schwarzes Antimon. Eine weitere metastabile Form des Antimons, die allerdings vielleicht mit der explosiven identisch ist, erhielten Stock und Siebert bei ihren Bemühungen, das gelbe Antimon darzustellen. Sie entsteht, wenn man die Dämpfe des metallischen Antimons schnell stark abkühlt. Für diese Versuche bedienten sie sich wieder eines ähnlichen Vakuumapparats wie bei der Darstellung gelben Arsens mit elektrischer Innenheizung und äußerer Kühlung durch flüssige Luft. Sie bildet sich ferner beim Einleiten von Sauerstoff in flüssigen Antimonwasserstoff bei Temperaturen über —40° und aus gelbem Antimon beim Erwärmen über —90° oder durch Belichten bei tiefer Temperatur.

Diese schwarze Form ist amorph, besitzt die Dichte 5,3 und ist viel leichter flüchtig und chemisch aktiver als die metallische Form. Sie oxydiert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft manchmal unter Selbstentzündung. Sie wandelt sich in die gewöhnliche um, langsam bei 100°, momentan bei 400°.

Gelbes Antimon. Die allerlabilste Form des Antimons ist die von Stock, Guttmann und Siebert aufgefundene gelbe, welche dem weißen Phosphor und dem gelben Arsen entspricht. Durch starkes Abkühlen des Antimondampfes hat sie sich nicht erhalten lassen. Sie entsteht durch Einwirkung von Sauerstoff auf flüssigen Antimonwasserstoff bei —90°. Durch schwache Ozonisierung wird die Reaktion beschleunigt. Das Produkt, welches immer nur in kleinen Mengen erhältlich ist, okkludiert eine ganz kleine Menge Antimonwasserstoff, ist aber im übrigen wasserstofffrei. Auch durch Einwirkung von Chlor auf Antimonwasserstoff entsteht gelbes Antimon; allein da die Reaktion selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft mit großer Lebhaftigkeit verläuft, so tritt leicht infolge einer Temperaturerhöhung durch die Reaktionswärme Umwandlung in die schwarze Form ein. Bessere Resultate erhält man, wenn man den Arsenwasserstoff mit flüssigem Äther verdünnt und Chlor bei — 100° einleitet. Es lassen sich auf diesem Wege Mengen von 0,1 g gelben Antimons leicht erhalten.

Das gelbe Antimon löst sich in Schwefelkohlenstoff auf bei etwa —80°, die Lösung färbt sich bald intensiv gelb und schließlich scheiden sich aus

ihr schwarze Flocken ab. Die Gelbfärbung wird anscheinend durch kolloidales schwarzes Antimon verursacht, sie wird beim Filtrieren farblos.

Die gelbe Modifikation ist sehr unbeständig, sie schwärzt sich im Licht bereits bei der Temperatur der flüssigen Luft, oberhalb -90^0 tritt die Umwandlung sogar im Dunkeln ein.

Kolloidales Antimon. The Svedberg hat auf gleiche Weise wie das Isobutylalkosol des Arsens auch ein solches des Antimons gewonnen, welches im durchfallenden Lichte braunrot, im auffallenden schwarz erscheint und nur ca. 20 Stunden haltbar ist.*) (Zweite Methode.) Siehe auch Wismut!

Lottermoser.

Elektrochemisches Verhalten. Was das elektrochemische Verhalten des metallischen Antimons anbetrifft, so ist zunächst zu bemerken, daß man die Stellung desselben in der Spannungsreihe nicht mit Sicherheit angeben kann. Es sind zwar Messungen des Potentialsprungs, welchen das Metall gegen eine Lösung seines Chlorids zeigt, ausgeführt worden, — der Potentialsprung Metall | Normalchlorürlösung beträgt —0,376 Volt — (Neumann), sie geben aber kein rechtes Bild von der Größe der elektrolytischen Lösungstension, die doch für die Stellung des Metalls in der Spannungsreihe von maßgebender Bedeutung ist. Um aus der Potentialdifferenz diese Größe berechnen zu können, muß man ja über die Konzentration der Antimonionen in der Chlorürlösung orientiert sein. Das Antimonchlorür erleidet durch das Wasser eine hydrolytische Spaltung, Algarotpulver fällt aus und die Lösung enthält infolge dieser Hydrolyse freie Säure, die ihrerseits teilweise mit dem übrig gebliebenen Chlorür komplexe Verbindungen eingeht. Die Zahl der Antimonionen in einer solchen Lösung dürfte darnach nicht sehr groß sein, doch ist sie vorläufig noch unbestimmt.

Es ist nur so viel sicher, daß das Antimon wie auch das ihm ähnliche Wismut seinen Platz in der Spannungsreihe unter dem Wasserstoff nach der Seite der edleren Metalle hat, denn es ist nicht imstande, verdünnte Säuren unter Wasserstoffentwicklung zu zerlegen.

Durch Zink wird aus Lösungen, welche Antimonionen enthalten, Antimon als schwarzer Niederschlag ausgefällt. Nimmt man die Abscheidung in einem Platingefäß vor, so überzieht sich das Platin an der Stelle, wo es vom Zink berührt wird, mit einer festhaftenden, schwarzen Schicht von metallischem Antimon.

Auch durch Eisen und Zinn wird aus angesäuerten Lösungen das Metall ausgefällt.

Elektrolyse. Es ist oben erwähnt worden, daß sich bei der Elektrolyse einer Antimonchlorürlösung das Metall in der metastabilen explosiven Form abscheidet, in der es aber weder für präparative noch für analytische Zwecke zu brauchen ist. Will man elektrolytisch Antimon abscheiden, so benutzt man als Elektrolyten am besten Alkalisalze der sulfantimonigen Säure; die Anwesenheit von Polysulfiden dabei muß allerdings vermieden werden (Neumann, Nissenson und Danneel). Weniger gut sind zu brauchen Antimonyltartratlösungen wegen des hohen Widerstands derartiger Lösungen und noch weniger komplexe Oxalate und Pyrophosphate, weil der Niederschlag auf der Kathode nicht fest haftet.

Das elektrochemische Äquivalent des dreiwertigen Antimons wird bei der

*) Auch ein Äthyläthrosol ist von ihm dargestellt worden.

Elektrolyse der Chlorürlösung stets etwas höher gefunden als es der Theorie nach sein sollte. So fand E. Cohen das Atomgewicht aus den elektrolytischen Daten zu 121,9 gegenüber dem anderweitig ermittelten 120,2. Es wachsen die Abweichungen mit Zunahme der Antimonchlorürkonzentration. Als Ursache der Abweichung nimmt Cohen die Anwesenheit einer kleinen Zahl von zweiwertigen Antimonionen in der Lösung an.

Thermoelektrisches Verhalten. In der thermoelektrischen Spannungsreihe nimmt das Antimon die oberste Stelle ein, d. h. wenn wir es mit allen anderen Metallen zu Thermoelementen zusammenlöten, so wird beim Erwärmen der Lötstelle der Thermostrom stets zum Antimon fließen, es ist stets negativ gegen die anderen Metalle, wenigstens innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen.

Kombinieren wir das Antimon mit dem thermoelektrischen Normalmetall Blei und halten die eine Lötstelle bei 0^0, die andere bei t^0, so läßt sich die EMK. in erster Annäherung durch

$$E = \alpha t \cdot 10^{-8} \text{ Volt}$$

darstellen; α ist von der Richtung des kristallisierten Antimons abhängig, es ist $\perp$ zur Achse $\alpha = 2640$, $\parallel$ Achse $\alpha = 2260$. Diese Formel stellt jedoch die wirklichen Verhältnisse nur bei einer Temperatur von ca. 20^0 dar

Parallel der Rhomboederachse beträgt sie $2640 \cdot 10^{-8}$ Volt
senkrecht " " " " $2260 \cdot 10^{-8}$ " (Riecke).

Besonders groß ist die thermoelektrische Kraft zwischen Wismut und Antimon. Sie wird nach den Anschauungen Drudes dadurch herbeigeführt, daß die Anzahl der freien (Leitungs-)Elektronen bei dem Antimon besonders groß, beim Wismut besonders gering ist.

Spektrum. Das Geißlerrohrspektrum des Antimons ist von Herpertz, das Bogenspektrum von Kayser und Runge, das Bogen- und Funkenspektrum von Exner und Haschek, das Funkenspektrum von Thalén untersucht worden. (Näheres siehe allgemeinen Band.)

Chemisches Verhalten. Die Oxydierbarkeit des reinen Antimons bei gewöhnlicher Temperatur ist eine sehr geringe, die Oberfläche hält sich an der Luft vollkommen blank. Beim Erhitzen dagegen verbrennt es zu Antimontrioxyd, welches als dicker Rauch von der Oberfläche aufsteigt. Gießt man geschmolzenes, hoch erhitztes Antimon aus einiger Höhe auf einen Bogen Papier, so bilden sich viele kleine Kügelchen, welche, auf der Unterlage glühend und Oxydrauch verbreitend, lebhaft hin- und herfahren.

Auch durch Oxyde, welche leicht ihren Sauerstoff abgeben, wie Mangansuperoxyd, Quecksilber- und Bleioxyd kann man die Oxydation bewerkstelligen.

Wasserdampf führt das Metall ebenfalls in Trioxyd über unter Wasserstoffentwicklung; da man andererseits das Trioxyd durch Wasserstoff reduzieren kann, so hat man es mit einem umkehrbaren Vorgang zu tun und es kommt zu einem Gleichgewicht zwischen Oxyd, Metall, Wasserstoff und Wasser.

In konzentrierter Salpetersäure geht es unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden in Trioxyd oder in Pentoxyd über. Welches Oxyd sich bildet, hängt von der Temperatur und von der Konzentration der Säure ab.

Sehr heftig ist die Reaktion des feingepulverten, besonders des vorgewärmten Metalls mit Chlor und Brom. Unter starker Lichtentwicklung erfolgt Bildung des Pentachlorids bezw. -bromids.

Durch Zusammenschmelzen des Metalls mit Schwefel bildet sich das Sulfür.

Das Verhalten gegen verdünnte Säuren ist bereits bei den elektrochemischen Eigenschaften besprochen worden. Es soll hier nur noch nachgetragen werden, daß Antimon in der Hitze auf konzentrierte Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Bildung von Antimonsulfat einwirkt.

Mit Alkalinitraten und -chloraten verpufft das Metall beim Erhitzen unter Bildung von antimonsauren Salzen.

Phosphor und Arsen verbinden sich ebenfalls direkt mit dem Antimon, es resultiert Phosphorantimon bezw. eine Legierung von Arsen und Antimon.

Analytisches. Der qualitative Nachweis des Antimons kann auf verschiedenen Wegen erbracht werden.

Sehr charakteristisch ist die Fällung durch Schwefelwasserstoff aus einer angesäuerten Lösung. Der orangegelbe bis rote Niederschlag des Sulfids ist nicht zu verkennen. Wenn gleichzeitig Sulfide anderer Metalle mit ausgefallen sind, so extrahiert man aus dem Niederschlage diejenigen Metalle, welche mit Alkalisulfiden lösliche Sulfosalze bilden mit Hilfe von Schwefelammonium (bei Anwesenheit von Kupfer mit Schwefelnatrium) und zerlegt die Lösung durch verdünnte Säure. Dabei fällt das Antimonsulfid und mit ihm die Sulfide des Arsens und Zinns aus. Kochende Salzsäure löst Antimon- und Zinnsulfid auf.

In dieser Lösung kann man das Antimon an der charakteristischen Reaktion erkennen, sich auf einem Platinblech als schwarzer festanhaftender Beschlag abzuscheiden, wenn das Platinblech innerhalb der Lösung mit einem Stück metallischen Zinks in Kontakt gebracht wird.

Läßt man auf eine antimonhaltige Lösung Wasserstoff im status nascens einwirken, so bildet sich Antimonwasserstoff, der der Wasserstoffflamme eine fahle Färbung verleiht. Läßt man das Flämmchen an eine kalte Porzellanschale schlagen, so erhält man matte dunkle Flecken, welche zum Unterschied von Arsen bei der gleichartigen Abscheidung aus Arsenwasserstoff nicht durch Hypochloritlösungen oxydiert werden.

Läßt man das antimonwasserstoffhaltige Gas durch ein schwer schmelzbares Rohr gehen, welches man erwärmt, so schlägt sich metallisches Antimon als Spiegel auf der Glaswand nieder. Dieser Spiegel ist, abgesehen von seinem Aussehen, viel schwerer flüchtig als der Arsenspiegel bei der Marshschen Probe.

Vor dem Lötrohr auf Kohle werden die mit Soda und etwas Cyankalium gemengten Antimonverbindungen zu einem spröden Metallkorn reduziert, welches in der oxydierenden Flamme unter Ausstoßen eines weißen Rauches von Antimontrioxyd und Bildung eines weißen Beschlags in charakteristischer Weise verbrennt.

Für die quantitative Bestimmung führt man das Antimon in die Form des Sulfürs über, welches im Asbeströhrchen gesammelt, getrocknet und durch Erhitzen im Kohlensäurestrome von Schwefel befreit wird.

Auch die elektrolytische Abscheidung liefert unter bestimmten Verhältnissen für die quantitative Analyse sehr brauchbare Resultate. Vor allen Dingen ist die Methode anzuwenden, wenn es sich um eine Trennung des Antimons vom Zinn handelt. In diesem Falle ist sie von allen sonst vorgeschlagenen Methoden die beste und zuverlässigste.

Da die Abscheidung des Metalls aus salzsauren Lösungen wegen der Bildung der explosiven Modifikation, die Abscheidung aus komplexer Tartrat-

lösung wegen des hohen Widerstands der Lösung nicht angängig ist, so benutzt man als Elektrolyten die Alkalisalze der sulfantimonigen Säure, welche aber Polysulfid nicht enthalten dürfen. Man löst das Antimonsulfür in Natriumsulfidlösung, die einen kleinen Überschuß von Natronlauge enthält, und elektrolysiert bei einer Stromdichte von 0,3 bis 0,4 Ampere, bei einer Spannung von 1,7 bis 1,8 Volt. Erwärmt man etwas, so darf man ruhig höhere Stromstärken verwenden, ohne die Güte des Niederschlags zu beeinträchtigen (B. Neumann, Nissenson und Danneel).

Verbindungen.

In seinen Verbindungen ist das Antimon dreiwertig und fünfwertig, auch vierwertige Verbindungen, das Antimontetroxyd und komplexe Derivate des Tetrachlorids sind bekannt. Das Verbindungsgewicht ist 120,2.

Das Atomvolumen in Verbindungen scheint zu schwanken. Nach Kopp ergibt es sich aus dem Molekularvolumen des Trichlorids zu 32,3, aus dem des Tribromids zu 33,4. Einen sehr viel niedrigeren Wert gibt Thorpe an, nämlich 28,6.

Die Atomrefraktion, aus der Molekularrefraktion des Pentachlorids berechnet, ist 25,66 (n-Formel).

In seinem Verhalten schließt es sich dem Arsen an, abweichend von diesem ist es in höherem Maße zur Bildung von Pentahalogenverbindungen befähigt. In anderen Beziehungen steht das Antimon den Metallen der Zinngruppe, vor allen Dingen dem Germanium und Zinn, nahe. Die Ähnlichkeit mit dem ersteren ist so groß, daß der Entdecker des Germaniums dieses zuerst vorübergehend als das Ekaantimon Mendelejeffs ansprach (Cl. Winkler). Mit dem zweiten teilt es so viele Eigenschaften, daß die Trennung des Zinns und des Antimons zu den schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie gehört. Die Gleichartigkeit spricht sich vor allen Dingen in dem Verhalten der Schwefelverbindungen gegen Schwefelalkalien und in den Eigenschaften der Oxyde aus.

Verbindungen des dreiwertigen Antimons.

In den Sb^{III}-Verbindungen fungiert das Antimon als schwache Base, besitzt noch einen ausgeprägt elektropositiven Charakter. Das Hydroxyd löst sich in Säuren unter Salzbildung auf.

In den Lösungen der Antimonsalze sind freie Antimonionen nachweisbar, ihre Elektrolyse liefert metallisches Antimon und durch Schwefelwasserstoff wird das Sulfür gefällt. Die Ionenkonzentration ist aber nicht groß, in den sauren Lösungen existieren anscheinend in der Hauptsache komplexe Ionen, in denen das Antimon zusammen mit Säureresten in das Anion eingetreten ist.

Alle normalen Salze des dreiwertigen Antimons unterliegen als Salze einer schwachen Base in wäßriger Lösung stark der hydrolytischen Spaltung. Die Einwirkung von Wasser liefert zunächst basische Salze, welche für das Antimon ganz besonders charakteristisch sind. Als Typen für diese Produkte einer partiellen Hydrolyse seien erwähnt die Verbindungen SbOCl (s. S. 595), $(SbO)_2SO_4$. Alle enthalten den einwertigen Rest SbO, das sogenannte „Antimonyl“, das zur Ionisation besser befähigt als Sb^{III} und man kann die basischen Salze direkt als Verbindungen des Antimonyls mit einem Säurerest ansehen.

Abgesehen von den Halogenverbindungen des Antimons, sind gut studiert die Antimonsulfate und auch ein Nitrat wird in der Literatur beschrieben.

Antimonwasserstoff. Man kennt nur eine einzige Verbindung des Antimons mit Wasserstoff von der Zusammensetzung SbH_3, welche dem Phosphorwasserstoff PH_3, dem Arsenwasserstoff AsH_3 entspricht.

Sie ist im Jahre 1837 von Lewis Thompson und fast gleichzeitig von Pfaff entdeckt worden. Die Ähnlichkeit mit dem Arsenwasserstoff hat die Veranlassung zur näheren Untersuchung des Gases gegeben. Die größte Zahl namentlich der älteren Arbeiten war darauf gerichtet, Unterschiede zwischen Arsen- und Antimonwasserstoff ausfindig zu machen wegen der großen Bedeutung, welche die Marsh'sche Probe für die gerichtliche Chemie hat.

Die Reindarstellung des Gases ist erst in jüngster Zeit gelungen und auch die physikalischen Konstanten des Stoffes hat man erst darnach bestimmen können.

Der Antimonwasserstoff entsteht, wenn man metallisches Zink mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure übergießt und zu der Flüssigkeit Antimonsalzlösung hinzufügt. Er ist dabei sehr stark durch Wasserstoff verdünnt und seine Isolierung praktisch nicht möglich.

Höhere Konzentrationen von Antimonwasserstoff liefert die Einwirkung von Salzsäure auf Antimonide der unedlen Metalle. Die Ausbeute ist um so größer, je weniger edel das mit dem Antimon verbundene Metall ist. Nach den Untersuchungen von Stock und Doht liefert ein Gramm einer Legierung von Zink und Antimon (Zn : Sb = 4 : 1) bei der Zersetzung durch eine Mischung von Weinsäure und Salzsäure 0,1 bis 0,15 g reinen Antimonwasserstoff. Noch bessere Resultate erhält man beim Eintragen von feingepulvertem Magnesiumantimonid (Sb : Mg = 1 : 2) in gekühlte verdünnte Salzsäure (Stock und Guttmann).

Aus den getrockneten Gasen läßt sich der Antimonwasserstoff beim Hindurchführen durch ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr im festen Zustande niederschlagen. Der feste Stoff läßt sich durch geringe Temperaturerhöhung zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche man zur weiteren Reinigung der fraktionierten Destillation unterwerfen kann. Man fängt am besten das Destillat in einer auf —65° gekühlten Vorlage auf. Die Verdunstung dieser Flüssigkeit liefert ein von Wasserstoff freies Gas, welches sich über Quecksilber auffangen und stundenlang unzersetzt aufbewahren läßt.

Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas von charakteristischem, dumpfem, schwach an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruche. Ein cm^3 desselben wiegt bei 0° und 754 mm Druck 5,302 mg. Im Mittel ist das Gas 4,360 mal so schwer als Luft, 3,944 mal so schwer als Sauerstoff. Die beobachtete Gasdichte ist, wohl infolge von Molekularassoziationen oder Molekularattraktionen um 2,95 Proz. größer als die theoretische.

Der Siedepunkt des verflüssigten Gases liegt bei —18° (Olszewski). Die Dichte der Flüssigkeit hat bei —25° den Wert 2,26, bei —50° 2,34 (Stock und Guttmann). Bei —91,5° erfolgt der Übergang in den festen Zustand (Olszewski).

Ein Volumen Wasser vermag $^1/_5$ Volumen Antimonwasserstoff zu lösen. Die Lösung ist, wenn sie mit luftfreiem Wasser bereitet war, ziemlich haltbar. Erheblich größer ist das Lösungsvermögen des Alkohols (1 Vol. löst 15 Vol. SbH_3), am größten das des Schwefelkohlenstoffs, von dem ein Volumen bei

0° 250 Volumina Gas aufzunehmen vermag. Auch Äther, Petroläther und Benzol vermögen erhebliche Mengen zu lösen.

Der Antimonwasserstoff steht an Giftigkeit dem Arsenwasserstoff nicht nach. Bereits das Einatmen sehr kleiner Mengen des Gases erzeugt Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerz. Luft, welche ein Prozent davon enthält, wirkt sofort tödlich auf Mäuse. Selbst bei einem Gehalt von $^1/_{100}$ Prozent tritt nach mehreren Stunden der Tod ein, nach Lähmung der hinteren Gliedmaßen (Stock und Guttmann).

Der Antimonwasserstoff gehört zu den endothermischen Verbindungen. Berthelot und Petit haben festgestellt, daß bei der Zersetzung eines Moles 84,5 Cal frei werden. Durch diesen Umstand wird es bedingt, daß der Zerfall der Verbindung in ihre Elemente explosionsartig erfolgen kann. Die explosive Zersetzung läßt sich, selbst bei einem Gas, welches mit 40 Prozent Wasserstoff verdünnt ist, durch einen elektrischen Funken auslösen. Sie erfolgt unter Feuererscheinung und vermag sich durch lange, nur 0,5 mm weite Kapillaren fortzupflanzen. Die bei der Explosion auftretende Temperaturerhöhung ist gering, zwar werden dünne Glasgefäße unter lautem Knall zertrümmert, es kommt aber nicht zur Entzündung des Wasserstoffs.

Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt die Selbstzersetzung mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Sie ist abhängig von der Beschaffenheit der Wände des Gefäßes, in dem sich das Gas befindet. In sorgfältig getrockneten Glas- und Quarzgefäßen hält es sich ziemlich lange, ist aber einmal etwas Antimon abgeschieden, so erfolgt der weitere Zerfall mit steigender Geschwindigkeit. Wir haben es mit einer schon bei gewöhnlicher Temperatur gut beobachtbaren Autokatalyse zu tun. Beschleunigend auf den Zerfall wirken auch Arsen- und Silberspiegel, ferner Quecksilber sowie Mattätzung der Glaswände. Sehr stark vergrößert wird die Geschwindigkeit bei Anwesenheit von Feuchtigkeit.

Sehr schnell erfolgt bei Zimmertemperatur der Zerfall des flüssigen Antimonwasserstoffs. Das Antimon scheidet sich dabei zum Teil im kristallisierten Zustande ab.

Die langsame Zersetzung des Gases bei Zimmertemperatur ist von Stock und Guttmann messend verfolgt worden. Ihre Resultate zeigt Fig. 1 in graphischer Darstellung (vgl. folg. Seite).

Darnach steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Umsetzung. Die Erklärung dieses Verhaltens liegt darin, daß das durch den Zersetzungsvorgang gebildete Antimon seinerseits die Spaltung beschleunigt. Wir haben es hier mit einem ausgezeichneten Beispiel eines autokatalytischen Vorgangs zu tun.

Die Geschwindigkeit hängt sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit des ausgeschiedenen Antimons ab, auf die die Art der Abscheidung von wesentlichem Einfluß ist. Man kann das aus der Figur deutlich erkennen. Kurve IV ist die Zersetzungskurve in einem reinen Glasgefäß. Für die Aufnahme der übrigen Kurven dienten Gefäße, welche zuvor mit einem Antimonspiegel überzogen waren. (Kurve III: Sb-Spiegel durch Erwärmen mit Bunsenflamme erzeugt; Kurve I: auf dem durch Erhitzen gewonnenen Spiegel durch achtstündige Berührung mit Antimonwasserstoff bei Zimmertemperatur weiteres Metall niedergeschlagen; Kurve II wie I nach 60stündigem Stehen im Vakuum.)

Bodenstein hat versucht, die Resultate von Stock und Guttmann durch eine Gleichung darzustellen. Bezeichnet m die Menge des am Anfang

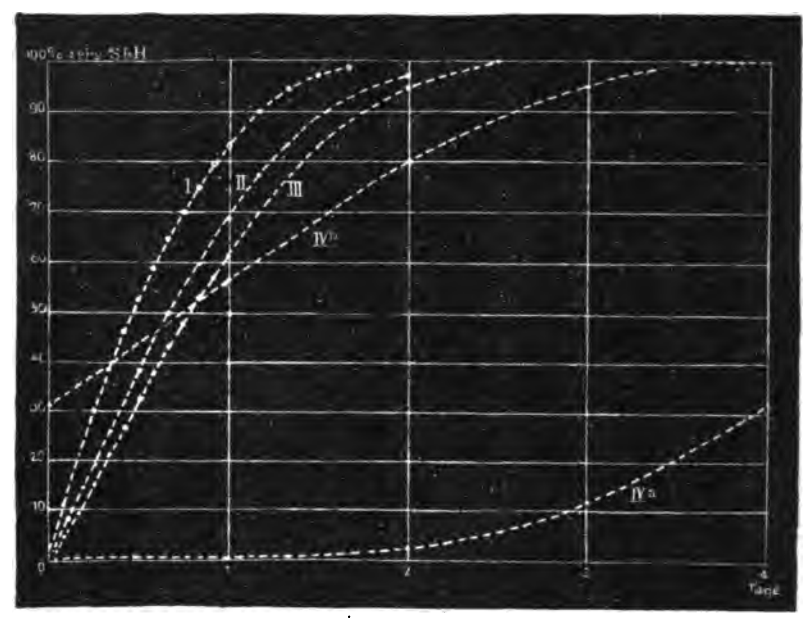


Fig. 1.

des Versuchs vorhandenen Katalysators, a die Anfangskonzentration des Antimonwasserstoffs, x die umgesetzte Menge, t die Zeit, so folgt, falls man die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Gases und der Konzentration des Katalysators proportional annimmt,

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (m + x)(a - x)$$

bezw. nach der Integration

$$k = \frac{1}{(m + a)t} \ln \cdot \frac{m + x}{m} \cdot \frac{a}{a - x}.$$

Die Gleichung gibt den Reaktionsverlauf ziemlich gut wieder, wie man aus der folgenden Tabelle sieht. (Zugrunde liegt Kurve III, m ist durch Probieren zu 200 gefunden worden.)

$p_0 = 811{,}9$ mm, $p_\infty = 1203{,}5$ mm; $a = p_\infty - p_0 = 391{,}6$ mm, Hg.

t (Stunden)	p (mm) $(SbH_3 + 1^1/_2H_2)$	k . 10⁶	t	p (mm) $(SbH_3+1^1/_2H)_2$	k . 10⁶
0	811,9	—	16	980,3	124
2	831,9	125	18	999,3	123
4	850,5	119	20	1017,9	123
6	873,5	124	22	1034,0	122
8	895,1	124	24	1050,9	122
10	916,5	124	36	1133,6	126
12	939,0	125	48	1182,7	134
14	959,6	124	60	1201,5	179

Aus den vorliegenden Messungen kann man aber keine Entscheidung darüber treffen, ob die Reaktionsgeschwindigkeit dieses heterogen-katalytischen Zerfalls durch Diffusionserscheinungen oder durch die chemischen Vorgänge

bedingt wird. Einen Aufschluß darüber könnten die Temperaturkoeffizienten der Reaktion geben, über welche bis jetzt jedoch Beobachtungen nicht vorliegen (vgl. Nachtrag S. 627).

Sehr empfindlich ist der Antimonwasserstoff gegen Sauerstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur reagieren die beiden Gase langsam unter Bildung von Wasser und Abscheidung von Antimon. Noch bei —90°, dem Schmelzpunkt des Antimonwasserstoffs, findet Einwirkung statt und es scheidet sich dabei das Antimon in der gelben Modifikation aus. Bei der Temperatur der flüssigen Luft dagegen ist keinerlei Oxydation mehr zu beobachten.

Auch die Oxyde des Stickstoffs werden durch Antimonwasserstoff reduziert, das Stickoxyd schneller als das Stickoxydul, es wird dabei Stickstoff gebildet, es ist aber auch Ammoniak in geringen Mengen unter den Reduktionsprodukten beobachtet worden.

Chlor reagiert mit Antimonwasserstoff unter starkem Knall und Feuererscheinung, etwas milder Brom, am langsamsten Jod. Es bilden sich Antimonhaloid und Halogenwasserstoff.

Gegen wäßrige Lösungen von Oxydationsmitteln und Alkalien ist das Gas sehr empfindlich. Chlorwasser und starke Salpetersäure wirken unter Explosionserscheinungen ein. Alkalien befördern stark den Zerfall in die Elemente.

Mit feinverteiltem Schwefel setzt sich der Antimonwasserstoff zu Schwefelwasserstoff und orangefarbenem Antimonsulfür um. Ferner reagiert er mit Antimonhaloiden unter Bildung von Metall und Halogenwasserstoff, mit Phosphorjodür unter Bildung von Phosphorwasserstoff, Phosphor und Antimonjodür (Stock und Guttmann).

Zum Nachweise des Antimonwasserstoffs eignet sich nach Lemoult eine neutrale Lösung von Quecksilberjodidjodkalium, in welches das Gas die langsame Fällung eines schwarzbraunen kristallinischen Niederechlags bewirkt, dessen Zusammensetzung vielleicht durch die Formel $SbHg_3J_3$ zum Ausdruck gebracht werden kann.

Alkylverbindungen. Vom Antimonwasserstoff leiten sich in ähnlicher Weise wie vom Arsen- und Phosphorwasserstoff organische Verbindungen ab, in denen der Wasserstoff durch Alkyle ersetzt ist. Man bezeichnet sie als Stibine. Man kennt aber nur die tertiären Verbindungen, SbR_3 (Löwig, Landolt).

Sie entstehen bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Antimonkalium und auf Antimonnatrium, ferner bei der Umsetzung von Antimontrichlorid mit Zinkalkylen.

Es sind selbstentzündliche, in Wasser unlösliche Verbindungen, befähigt zu allen möglichen Additionsreaktionen. Sie addieren Sauerstoff, Schwefel, Chlor usw., es entstehen die Verbindungen SbR_3O, SbR_3S, SbR_3Cl_2 usw., die Stibinoxyde, -sulfide und -chloride. Das Merkwürdigste ist, daß die Stibine imstande sind, Säuren unter Entwicklung von Wasserstoff zu zerlegen. Sie verhalten sich in dieser Beziehung wie Metalle. Die Reaktion mit Salzsäure verläuft nach der Gleichung

$$SbR_3 + 2HCl = SbR_3Cl_2 + H_2.$$

Das Triäthylstilbinsulfid ist in Wasser löslich und scheint sogar etwas elektrolytisch dissoziiert zu sein, es setzt sich wenigstens mit Metallsalzen unter Bildung von Metallsulfiden um.

Die Konstanten einiger Glieder der Stibinreihe sind im folgenden zusammengestellt.

	Siedep.	Spez. Gew. (15°)
Trimethylstibin $Sb(CH_3)_3$	81°	1,523
Triäthylstibin $Sb(C_2H_5)_3$	159°	—

Die tertiären Stibine haben wie die analogen Phosphine und Arsine die Fähigkeit, Jodalkyle zu addieren und mit ihnen Salze zu bilden, welche den Namen Stiboniumverbindungen führen. Es sind Salze, welche in wäßriger Lösung elektrolytisch in die Ionen $SbR_4^{\cdot}$ und J' gespalten sind. Durch feuchtes Silberoxyd werden die Jodide in die Tetraalkylstiboniumhydroxyde übergeführt, Verbindungen, welche sehr weitgehend elektrolytisch in $SbR_4^{\cdot}$- und OH'-Ionen zerfallen sind. Es sind sehr starke Basen, welche in ihrem Verhalten völlig den analogen Arsoniumverbindungen entsprechen.

Die elektrischen Leitfähigkeiten einiger Salze und Hydroxyde sind von Bredig untersucht worden; die Untersuchungen haben die folgenden Werte ergeben.

		Molekulare Leitfähigkeit Δ bei 25°						
	Verdünnung	16	32	64	128	256	512	1024
Tetramethylstiboniumchlorid	$Sb(CH_3)_4Cl$		93,9	98,2	101,3	103,8	105,3	106,9
Tetraäthylstiboniumchlorid	$Sb(C_2H_5)_4Cl$		89,1	93,3	96,3	98,7	100,4	101,8
Tetramethylstiboniumhydroxyd	$Sb(CH_3)_4OH$	178	—	181	—	183	—	—

Im ganzen ist die Leitfähigkeit der Stiboniumverbindungen etwas geringer als die der entsprechenden Phosphonium- und Arsoniumverbindungen. Die Beweglichkeit der Stiboniumkationen ist um einige Einheiten kleiner als die der Phosphonium- und Arsoniumkationen.

Antimontrihaloide. Das Antimon vereinigt sich mit den Halogenen zu wohlcharakterisierten Verbindungen. Man kennt Tri- und Pentahaloide von Fluor, Chlor und Jod. Vom Brom ist nur die dreiwertige Verbindung bekannt. Die Pentahaloide werden weiter unten behandelt werden.

Charakteristisch für die Trihaloide ist ihre leichte Hydrolysierbarkeit, als deren Produkte in Wasser schwerlösliche Oxyhaloide, z. B. das Oxychlorid oder Algarotpulver entstehen. In einigen Fällen unterbleibt diese Ausscheidung, wenn das zugesetzte Wasser Halogenverbindungen der Alkalimetalle gelöst enthält, auch erfährt unter diesen Umständen die saure Reaktion der Flüssigkeit eine starke Abschwächung. In der Lösung sind dann Salze von komplexen Säuren, Antimonhaloidhalogenwasserstoffsäuren vorhanden, welche stärker und daher recht beständig sind.

Antimontrifluorid. Metallisches Antimon, in eine Fluoratmosphäre gebracht, verbrennt unter Feuer-Erscheinung zu einem weißen festen Fluorid, vermutlich zu Trifluorid (Moissan).

In Fluorwasserstoffsäure ist Antimonmetall nicht löslich, die Säure ist dazu viel zu wenig elektrolytisch dissoziiert.

Zu dem Trifluorid kann man aber gelangen (Berzelius), wenn man das Trioxyd in Flußsäure auflöst und die Lösung langsam verdunsten läßt. Es scheiden sich dann Kristalle des Fluorids aus. Als dichte weiße Masse bildet es sich bei der trockenen Destillation von Antimonpulver mit Quecksilberfluorid.

Das kristallisierte Trifluorid scheint dimorph zu sein, gewöhnlich erhält man es in durchsichtigen rhombischen Oktaedern, beim raschen Eindampfen

der Lösung sollen sich jedoch Prismen bilden und bei einem Überschuß von Flußsäure kleine Schüppchen. Die Dichte wurde von Ruff und Plato zu 4,379 bei 20,9°, das Molekularvolumen zu 40,3 ermittelt.

In seinem Verhalten gegen Wasser weicht das Fluorid von den übrigen Antimonhalogeniden ab. Es ist zwar zerfließlich wie diese, raucht aber nicht an feuchter Luft. Durch einen Überschuß von Wasser wird es mit saurer Reaktion gelöst, die Abscheidung eines Oxyfluorids findet aber nicht statt (Dumas). Es ist das wohl darauf zurückzuführen, daß das Fluorid eine sehr viel größere Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen besitzt als das Chlorid und die analogen Haloide.

Die hydrolytische Spaltung ist aber vorhanden, wie die saure Reaktion und der Umstand, daß beim Verdampfen einer wäßrigen Lösung Fluorwasserstoff weggeht und ein Oxyfluorid hinterbleibt, beweist.

Beim Auflösen einer Mischung von Antimontrioxyd und Alkalicarbonat in Flußsäure entstehen komplexe Alkali-Antimonfluoride verschiedener Zusammensetzung, deren Verhalten aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Formel	Kristallform	Löslichkeit in Wasser	Bemerkungen	Beobachter
$LiSbF_4$, LiF	krist. schwierig	1 : > 20		Flückiger
$NaSbF_4$, 2 NaF	glänzende Prismen (klein)	1 : 14 (Zimmertemp.) 1 : 4 (Siedeh.)	schmilzt bei höherer Temperatur	„
$KSbF_4$	große, harte, rhombische Oktaeder oder seidenglänzend. Prismen	1 : 2,8	Trübt sich an der Luft	„
$KSbF_4$, KF	Blättchen oder Tafeln	1 : 9 (13°) 1 : < 2 (Siedeh.)	Schmelzp. 120°	„
NH_4SbF_4, NH_4F	rhomb. Tafeln oder Prismen	1 : 0,9 (Kälte)	trocken sublimiert es vollständig	„
$CsSbF_4$	Prismen			Wells und Metzger
$CsSbF_4 . CsF$	rhomb. Prismen			
$4 CsSbF_4 . 3 SbF_3$	durchsicht. Tafeln			
$CsSbF_4 . SbF_3$	schöne, durchsichtige Nadeln			
$CsSbF_4 . 2 SbF_3$	starke, durchsichtige Prismen			

Die Lösungen dieser Salze reagieren sauer, ein Zeichen dafür, daß ein teilweiser Zerfall derselben in Alkalifluorid und Antimonfluorid stattfindet.

Antimontrichlorid. Das Antimontrichlorid ist schon sehr lange bekannt, bereits Basilius Valentinus kannte eine Darstellungsweise desselben. Er erhielt es durch Destillation von Quecksilberchlorid mit Antimontrisulfid und legte ihm den Namen Butyrum antimonii bei. Auch Glauber stellte das Präparat dar, er benutzte dazu die Einwirkung von Chlornatrium und Schwefelsäure auf das Trisulfid und die Einwirkung von Salzsäure auf das Trioxyd.

Außer diesen sind die folgenden Bildungsweisen zu erwähnen. Erhitzt man Antimon (Überschuß) in einem Chlorstrom, so bildet sich ein Gemisch der beiden Chloride. Zweckmäßiger ist es, das Chlor auf das Sulfür ein-

wirken zu lassen. Man erhält dann ein Gemenge von Chlorschwefel und Antimontrichlorid, die sich durch fraktionierte Destillation leicht trennen lassen.

Am besten geht man aus vom Antimonium crudum. Man kocht einen Teil desselben mit vier bis fünf Teilen roher konzentrierter Salzsäure in einer Retorte, indem man von Zeit zu Zeit zur Oxydation begleitender Schwefelmetalle eine kleine Menge Kaliumchlorat in die Flüssigkeit einträgt. Ist das Sulfid gelöst, so destilliert man die Salzsäure ab. War das Ausgangsmaterial stark bleihaltig, so scheidet sich in der Retorte Chlorblei ab und bewirkt einiges Stoßen. Man tut gut, die Masse abkühlen zu lassen und dann die Flüssigkeit vom Rückstande abzugießen. Die Konzentration der Flüssigkeit wird so lange fortgesetzt, bis ein Tropfen derselben erstarrt. Alsdann destilliert man sie. Im Destillationsrückstand bleiben die Chloride der fremden Metalle zurück, nur das Eisenchlorid geht mit dem Antimonchlorid über.

Will man ein eisenfreies Präparat haben, so löst man das Chlorid auf und zersetzt die Lösung durch Wasser. Dabei bleibt das Eisenchlorid gelöst, während das Antimon in die Form von schwer löslichem Oxychlorid übergeht. Dieses wird gewaschen, in konz. Salzsäure gelöst, eingedampft und schließlich der Destillation, wie oben, unterworfen.

Das Destillat, das reine Antimontrichlorid, erstarrt zu einer durchscheinenden, weichen, kristallinischen Masse. Aus Lösungen oder aus dem Schmelzfluß kann man unter Umständen wohlausgebildete Kristalle isolieren. Sie gehören dem rhombischen System an. Bei 26° hat das feste Trichlorid die Dichte 3,064 (Landolt, Börnstein, Meyerhoffer).

Der Schmelzpunkt liegt bei 73,2°, die Dichte der farblosen Schmelze beträgt bei dieser Temperatur 2,676, das Molekularvolumen ergibt sich daraus zu 100,7 (Kopp).

Der Siedepunkt liegt unter Atmosphärendruck bei 223°, unter vermindertem Druck nach Anschütz und Evans bei 113,5° unter 23 mm, bei 103° unter 14 mm Druck.

Die Dampfdichte ist nur um eine Kleinigkeit größer als die normale, nämlich 7,96 anstatt der theoretischen 7,85.

In Schwefelkohlenstoff und Äther löst sich das Antimontrichlorid auf und scheidet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels unverändert wieder aus.

Eine große Zahl von Stoffen löst sich im Trichlorid auf, man hat sich deshalb seiner als Lösungsmittel bei kryoskopischen Untersuchungen bedient. Die Depressionskonstante hat den Wert 184 (Tolloczko). Anorganische Salze sind in diesem Lösungsmittel meist gut elektrolytisch dissoziiert. Für gelöstes Bromkalium fand Walden folgende Werte der Äquivalentleitfähigkeit (bei 80°)

v . . .	100	200
Λ . . .	80,7	99,0.

Die spez. Eigenleitfähigkeit des reinen Lösungsmittels bei der gleichen Temperatur beträgt $109{,}0 \cdot 10^{-6}$.

Die Bildungswärme aus den Elementen hat den Wert 91,4 Cal.

Das Antimontrichlorid zeigt eine große Zahl von Additionsreaktionen. So nimmt es Chlor auf unter Bildung eines Pentachlorids (s. unten). Ferner addiert es Ammoniak unter Bildung der Verbindung $SbCl_3 \cdot NH_3$ (Rose) und liefert mit Anilin eine in sternförmig gruppierten Nadeln kristallisierende, bei 80° schmelzende Molekularverbindung $SbCl_3 \cdot 3C_6H_5NH_2$ (H. Schiff).

Besonderes Interesse beanspruchen die Verbindungen, welche sich durch Aufnahme von Alkalichloriden oder Salzsäure bilden. Sie lassen sich als komplexe Chlorsalze auffassen und zum Teil von einer Säure H_3SbCl_6 ableiten. Andere sind komplizierter zusammengesetzt und vielleicht als Doppelsalze zu deuten.

Daß in einer Auflösung von Antimonchlorür in Kochsalzlösung eine komplexe Verbindung vorliegt, folgt auch daraus, daß durch Zusatz von Wasser keine Abscheidung von Oxychlorid erfolgt, die Lösung reagiert neutral, Hydrolyse ist nicht nachzuweisen (Causse).

Komplexe Salze (farblos).

Formel	Kristallform	Beobachter
K_3SbCl_6	Kristallblätter	(Fehlings Handwörterb.)
Na_3SbCl_6	"	—
$(NH_4)_3SbCl_6$	rechtwinkl. Prismen	—
$SbCl_3 \cdot 2KCl$	trikline Säulen	—
$SbCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	Würfel	—
$2SbCl_3 \cdot 3CsCl$	—	Saunders
$SbCl_3 \cdot RbCl$	—	Saunders, Wheeler
$2SbCl_3 \cdot RbCl \cdot H_2O$	—	Wheeler
$10SbCl_3 \cdot 23RbCl$	—	Saunders
$7SbCl_3 \cdot 16RbCl$	—	Saunders
$SbCl_3 \cdot BaCl_2 \cdot 2^1/_2H_2O$	sternförmige Nadeln	—
$2SbCl_3 \cdot HCl \cdot 2H_2O$	Kristallblättchen	Engel

Auch Additionsprodukte mit Chinolin sind bekannt: $SbCl_3 \cdot$ Chin. und $SbCl_3 \cdot$ Chin. 4Cl (Schiff).

Außer diesen Additionsreaktionen zeigt das Trichlorid eine große Zahl von Umsetzungen. Mit konz. Schwefelsäure wird unter Entwicklung von Chlorwasserstoff Antimonsulfat gebildet.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Wasser. In einer kleinen Menge löst sich das Trichlorid klar auf. Die Löslichkeit besitzt nach van Bemmellen, Meerburg und Noodt die folgenden Werte:

Temperatur:	0°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	50°	60°	72°
Mol $SbCl_3$ gel. in 100 Mol Wasser:	47,9	64,9	73,0	78,6	84,9	91,6	108,8	152,5	360,4	∞

Ein Überschuß von Wasser aber bewirkt starke Hydrolyse und Abscheidung basischer Antimonchloride, deren Zusammensetzung von Temperatur und Wassermenge abhängt. (Wegen der dabei auftretenden Gleichgewichte vgl. den Abschnitt „Antimonoxychlorid".)

Löst man Antimonchlorür in Formamid auf, so kann man Erscheinungen beobachten, welche ganz an die hydrolytischen erinnern, die Chloratome lassen sich bei steigender Verdünnung immer vollständiger gegen den Rest NH·COH austauschen und man erhält die Verbindungen $Sb^{Cl_2}_{NH.COH}$ $Sb^{Cl}_{(NHCOH)_2}$, $Sb(NHCOH)_3$. Man könnte diese Reaktion als Amidolyse bezeichnen (Bruni und Manuelli).

Das Erhitzen mit Antimonsulfür führt zu einem Sulfochlorid.

Das Antimonchlorid findet Verwendung als Ätzmittel und als Beize für Baumwolle.

Antimontribromid. Trägt man gepulvertes Antimon in flüssiges Brom ein, so findet unter Feuer-Erscheinung Reaktion statt, die Verbindungswärme ist so groß, daß das Brom verdampft und die Metallteilchen zum Schmelzen kommen. Man tut deshalb gut, das Brom durch Schwefelkohlenstoff zu verdünnen und so die Reaktion zu mäßigen.

Destilliert man nach beendigter Einwirkung der Verdünnungsmittel ab, so bleibt das Tribromid als Rückstand. Durch Sublimation läßt es sich reinigen.

Das reine Antimonbromür bildet eine farblose kristallinische Masse Durch Sublimation und durch Kristallisation aus Schwefelkohlenstofflösung lassen sich Kristalle erhalten, welche dem rhombischen System angehören. Die Dichte der festen Masse ist bei 23° 4,148.

Bei 90° bis 94° schmilzt das Bromür zu einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 3,641. Ihr Molekularvolumen ist 116,8 (Kopp).

Der Siedepunkt liegt bei 275,4 korr. Die Dampfdichte ist nur um ein weniges höher gefunden worden als die normale, nämlich 12,57 anstatt 12,48 (Worcester).

Bei der Bildung der Verbindung aus ihren Elementen werden 65,8 Cal erzeugt (Guntz), nach Cohen und Strengers nur 51,1 Cal.

In seinem chemischen Verhalten ist das Bromür ein vollkommenes Analogon des Chlorürs. Es zieht Wasser aus der Luft an und zerfällt mit viel Wasser hydrolytisch in Bromwasserstoff und ein Antimonoxybromid.

Zur weiteren Aufnahme von Brom scheint das Tribromid nicht befähigt zu sein. Wohl aber tritt es mit Alkalibromiden zu komplexen Salzen zusammen. Es sind die Verbindungen $2SbBr_3 \cdot 3RbBr$ und $10SbBr_3 \cdot 23RbBr$ bekannt (Wheeler) und die gelben Ammoniumsalze $3SbBr_3 7NH_4Br$, $2SbBr_3 \cdot 3NH_4Br$ (Caven).

Antimontrijodid. Das Antimontrijodid erhält man am besten, wenn man in eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff das feingepulverte Metall in geringem Überschusse einträgt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels läßt sich das Produkt durch Sublimation reinigen (Nicklès).

Ohne das Verdünnungsmittel verläuft die Reaktion sehr heftig; um Verluste durch Verdampfen des Jods zu vermeiden, muß man das Antimonpulver in kleinen Portionen eintragen. Die erste Portion bewirkt Verflüssigung der Masse. Ist die Einwirkung beendigt, so pulvert man die Masse, mischt sie mit etwas Antimonpulver und unterwirft sie der Sublimation (Serullas).

Das feste Antimontrijodid ist in drei verschiedenen Modifikationen bekannt. In welchem Verhältnis die drei trimorphen Formen zueinander stehen, ist aber noch nicht ermittelt.

Die stabilste, im hexagonalen System kristallisierende Form entsteht bei der Sublimation, wenn die Temperatur über 114° steigt. Ebenso erhält man sie aus Lösungen beim Verdunsten des Lösungsmittels. Sie ist rubinrot gefärbt und besitzt bei 26° die Dichte 4,848. Mit Wismutjodid ist sie isomorph.

Von den beiden metastabilen Formen bildet die eine rotgefärbte Kristalle, welche dem monoklinen System angehören und bei 22° die Dichte 4,768 haben. Man erhält sie ab und zu, wenn man die Lösung in Schwefelkohlenstoff bei Sonnenlicht verdunsten läßt.

Am labilsten scheint die dritte Form zu sein. Sie gibt grüngelbe rhombische Kristalle und entsteht durch Sublimation bei tieferen Temperaturen.

Die letztgenannten Modifikationen gehen beide bei höheren Temperaturen in die stabile über.

Die Schmelztemperatur der stabilen Form liegt bei 167°. Die Flüssigkeit ist granatrot gefärbt. Sie siedet bei 401° und bildet einen roten Dampf, dessen Dichte um ein kleines größer ist als der theoretische Wert, nämlich 17,59 anstatt 17,33. Schon weit unter dem Siedepunkt ist sie sehr flüchtig. In der Nähe des Schmelzpunktes gibt sie bereits beträchtliche Mengen von Dampf ab.

Das feste Trijodid löst sich in Schwefelkohlenstoff und Alkohol auf, während es in Benzol löslich ist.

Bei der Vereinigung der Elemente zum Trijodid werden 25 Cal in Freiheit gesetzt (Guntz).

Im übrigen ist das Verhalten des Jodürs dem des Chlorürs und Bromürs analog.

Durch Wasser wird das Jodür hydrolytisch gespalten, aber nicht so weitgehend wie das Chlorür. Es bleibt stets Antimon in Lösung, welche infolge eines Gehalts an Jodür rotgelbe Färbung besitzt. Durch Alkalien wird es vollständig in Hydroxyd und Alkalijodid gespalten.

Durch konzentrierte Schwefelsäure wird Jod in Freiheit gesetzt und wie beim Chlorür Sulfat gebildet.

Auch das Jodür ist imstande, mit den Jodiden der Alkalimetalle zu komplexen Salzen zusammenzutreten. Die meisten derselben leiten sich von der Säure $H^{\cdot}(SbJ_4)'$ ab und sind in Wasser löslich. Ohne Zweifel sind in diesen Lösungen die komplexen Ionen SbJ_4' enthalten. Ein Teil des Salzes ist in seine Komponenten Antimonjodür und Alkalijodid zerfallen, so daß es möglich ist, mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff der Lösung Antimonjodür zu entziehen; auch reagieren die Lösungen mit einem großen Überschuß von Wasser unter Abscheidung eines Oxyjodids.

Durch Salzsäure, Weinsäure und Essigsäure wird die Abscheidung hintangehalten.

Einige der komplexen Salze sind in der Tabelle zusammengestellt.

Formel	Farbe	Kristallform	Beobachter
$NH_4SbJ_4 . SbJ_3 . 9H_2O$	karmoisinrot	Prismen	
$2NH_4SbJ_4 . NH_4J . 3H_2O$	dunkelbraunschwarz	Blättchen	
$2NH_4SbJ_4 . NH_4J$	karmoisinrot	"	Caven
$NH_4SbJ_4 . 3NH_4J$	"	Prismen	
$NH_4SbJ_4 . 3NH_4J . 3H_2O$	fast schwarz	"	
$BaSbJ_5 . 9H_2O$	orangerot glasglänzend	rhombische Prismen	
$2RbSbJ_4 . RbJ$	—	—	Wheeler

Man kennt auch ein Produkt der Addition von Anilin an Antimonjodür $SbJ_3 \cdot 3C_6H_5 \cdot NH_2$ (H. Schiff).

Antimontrioxyd (Sb_4O_6). Das Antimontrioxyd kommt in der Natur in zwei verschiedenen Modifikationen vor, als rhombisches Weißspießglanzerz und als Senarmontit, welches in regulären Oktaedern kristallisiert.

Künstlich stellt man es dar durch Erhitzen von metallischem Antimon bei Luftzutritt in einem schiefliegenden Tiegel. Das entstehende Oxyd, welches allerdings meist kleinere Mengen des höheren Oxyds Sb_2O_4 enthält, sublimiert nach den kälteren Teilen und setzt sich in kubischen Kriställchen ab (Flores antimonii).

Im kristallisierten Zustande bekommt man das Oxyd auch, wenn man

das Metall in Glühhitze mit Wasserdampf behandelt (Regnault). Bleioxyd ist ebenfalls als Oxydationsmittel verwendbar (Liebig).

Bequemer ist die Darstellung aus Antimontrichlorid, aus Algarotpulver oder anderen Säureverbindungen durch Kochen mit wäßrigen Alkali- oder Carbonatlösungen. Durch Auskochen des Niederschlags mit Wasser und nachfolgendes Glühen erhält man das Trioxyd als weißes Pulver (Rose, Preuß).

Es ist oben schon erwähnt worden, daß das in der Natur vorkommende Antimonoxyd in zwei verschiedenen Formen existiert. Die gleichen Modifikationen finden sich auch bei dem künstlich dargestellten wieder. Das Trioxyd ist also dimorph (Bonsdorff und Mitscherlich, Wöhler, H. Rose, Des Cloiseaux, Mitscherlich).

Man weiß aber bis jetzt noch nicht, ob es sich um Monotropie oder Enantiotropie handelt. Die rhombische Form hat die Dichte 5,6, die andere regulär-oktaedrische 5,22 bis 5,33.

Beim raschen Erhitzen geht die reguläre Modifikation in die rhombische über, diese scheint sonach die stabilere zu sein, man kann aber nicht sagen, ob dieses Verhalten für alle Temperaturen gilt. Guntz gibt an, daß die Umwandlung des rhombischen in das reguläre Oxyd mit einer Wärmeentwicklung von 1,2 Cal (für Sb_4O_6) verbunden ist. Darnach hat die instabile Form den niedrigeren Energiegehalt.

Die spezifische Wärme des Trioxyds zwischen 18 und 100° ist 0,0927 (Neumann).

Beim Erhitzen ändert es seine Färbung, es wird gelb, nimmt aber beim Abkühlen die weiße Farbe wieder an.

Bei dunkler Rotglut wird es flüssig und erstarrt beim Abkühlen zu einer kristallinischen, asbestartigen Masse.

Bei höherer Temperatur sublimiert es. Die Dichte des Dampfes ist gemessen und daraus die Formel der Verbindung abgeleitet worden. Sie ist Sb_4O_6 entsprechend P_4O_6, As_4O_6. Bei 1560° ist die Dichte des Dampfes 19,60 gefunden gegenüber dem theoretischen Werte 19,19 (V. Meyer und C. Meyer).

In Wasser ist das Oxyd unlöslich, ebenso in verdünnter Schwefel- und Salpetersäure. Mit Salzsäure geht es in das Chlorid über, mit Weinsäure in komplexe Antimonyltartrate und mit den Alkalihydroxyden in Antimonite. Alle diese Verbindungen sind wasserlöslich.

Das Trioxyd läßt sich reduzieren. Wasserstoff führt es in Metall über. Dieser Vorgang ist umkehrbar, denn durch Einwirkung von Wasserdampf auf das Metall bei Glühhitze wird Trioxyd gebildet. Ebenso läßt es sich durch Kohlenoxyd in Metall überführen und natürlich auch durch Kohle. Cyankalium ist ebenfalls zur Reduktion geeignet, es nimmt Sauerstoff auf und geht in Cyanat über.

Beim Glühen in Gegenwart von Luft nimmt das Oxyd weiter Sauerstoff auf und es entsteht das Tetroxyd Sb_2O_4.

Über die Gleichgewichte zwischen Trioxyd, Tetroxyd und Sauerstoff und somit über die Sauerstoffpartialdrucke, bei denen beim Erhitzen des Metalls an der Luft das eine oder andere Oxyd sich bildet, sind noch unbekannt. Die Einwirkung von Schwefel auf das Trioxyd liefert Antimonsulfür und Schwefeldioxyd.

Antimonhydroxyd. Von den drei möglichen Hydraten des Antimon-

trioxyds sind in der Literatur nur die beiden $Sb(OH)_3$ (Clarke und Stallo) und $H_4Sb_2O_5$ beschrieben. Das erstere erhält man durch Zersetzung der Antimonylweinsäure oder des Brechweinsteins mit Hilfe von Schwefelsäure. Die zweite soll sich bilden, wenn man eine Auflösung von Antimontrisulfid in Kalilauge durch Kupfersulfat entschwefelt, bis in einer Probe beim Ansäuern kein Sulfür mehr ausfällt, sondern ein weißer Niederschlag, welcher die angegebene Zusammensetzung hat (Fresenius, Schaffner).

Sowohl das normale Hydrat, als die Niederschläge, welche durch Einwirkung von Alkalilaugen auf Antimonsalze entstehen, gehen allmählich von selbst, rascher beim Erwärmen in das Anhydrid über — auch wenn sie sich unter Wasser befinden. Die Verhältnisse liegen offenbar ähnlich wie beim Kupferhydroxyd, welches ebenfalls unter Wasser leicht in das Anhydrid übergeführt werden kann. Die Dissoziationsspannung dieser Hydrate ist jedenfalls größer als der Dampfdruck des Wassers.

Im kristallisierten Zustand kennt man das Hydroxyd nicht, es ist wie viele Metallhydroxyde nur im amorphen Zustande bekannt.

Es hat amphoteren Charakter. Einerseits löst es sich in Alkalien unter Bildung von Antimoniten, Salzen der schwachen „antimonigen Säure“ auf, andererseits tritt es als Base mit Säuren zu Säuresalzen zusammen.

Antimonite. Die durch Auflösung des Antimonhydroxyds in Alkalilaugen entstehenden Antimonite sind als Salze einer schwachen Säure weitgehend hydrolytisch gespalten. Ihre Lösungen reagieren stark alkalisch.

Von den Alkalisalzen sind nur die des Natriums im kristallisierten Zustand erhältlich, die Kaliumsalze sind sehr leicht in Wasser löslich. Die Natriumsalze leiten sich von der metaantimonigen Säure $HSbO_2$ ab (Terreil).

Formel	Kristallform	Spez. Gew.	Löslichkeit
$NaSbO_2 . 3H_2O$	glänzende Oktaeder	2,86	schwerlöslich in heißem Wasser
$NaSbO_2 . 2HSbO_2$	große Kristalle	5,05	fast unlöslich in Wasser

Die Lösungen des Natriummetaantimonits geben mit Schwermetallsalzen Niederschläge (Harding). Ein Cupriantimonit, hellgrün und kristallinisch, fällt durch Zusatz von Kupfersulfatlösung zu einer alkalischen Brechweinsteinlösung.

Die Lösungen der Alkaliantimonite besitzen reduzierende Eigenschaften; aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung wird das Metall abgeschieden; Chromate werden zu Chromiten reduziert usw.

Die Einwirkung wäßriger Säuren auf das Antimontrioxyd liefert Lösungen, deren Gehalt an Antimonsalz stark mit der Säure variiert. Im allgemeinen werden die Verhältnisse ähnlich liegen wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Antimontrioxyd (vgl. Abschnitt Antimonoxychloride). Wir haben zwei Fälle zu unterscheiden. Erstens kann sich im Bodenkörper neben dem Trioxyd ein basisches Salz vorfinden, dann ist bei gegebener Temperatur die schließliche Zusammensetzung nur von der Natur der Säure, nicht aber von ihrer Konzentration abhängig. Es existiert nur eine einzige Lösung, welche mit den zwei Bodenkörpern im Gleichgewicht steht. Bildet sich bei der Einwirkung kein schwerlösliches Oxysalz, so ist der Antimonsalzgehalt der Lösung auch von der Säurekonzentration abhängig. Von großem Einfluß ist die Konzentration der Wasserstoffionen.

Je stärker die Säure ist, um so größer ist im allgemeinen die Löslichkeit

des Antimontrioxyds. Die folgende Tabelle gibt die Untersuchungen von Jordis und Meyer über die Abhängigkeit der Antimonlöslichkeit von der Säurestärke wieder.

Säure	K	Konz.	% Sb_2O_3 in Lösung	Säure	K	Konz.	% Sb_2O_3 in Lösung
Ameisensäure	0,0214	4,3 u	0,01	Monochloressig-			
		20,5 „	0,23	säure	0,155	7,4 u	0,15
Essigsäure	0,0018	16,59 „	0,14	Dichloressigsäure	5,14	5,4 „	0,23
		16,85 „	0,16	Trichloressigsäure	121	2,41 „	0,15 !
		17,05 „	0,30	Oxalsäure	10	0,48 „	0,04
		17,2 „	0,42	Malonsäure	0,158	0,5 „	0,018
Propionsäure	0,00134	12,81 „	0,11			5,00 „	0,053
Buttersäure	0,00149	9,06 „	0,094	Bernsteinsäure	0,00165	0,5 „	0,002
				Maleinsäure	1,17	2,5 „	0,32

(! bedeutet die Anwesenheit eines basischen Salzes im Bodenkörper).

In der Lösung bilden sich basische Salze. Je geringer deren $Sb^{\cdots}$-Ionen Abspaltungstendenz (d. h. je größer deren Komplexität) ist, um so größer muß die Löslichkeitserhöhung des Antimontrioxyds sein.

Alle Stibiosalzlösungen nehmen sehr leicht Sauerstoff aus der Luft auf.

Antimonoxyhaloide. Bei der Einwirkung von Wasser auf die Halogenverbindungen des Antimons beobachtet man die Abscheidung von weißen, in Wasser schwerlöslichen kristallinischen Stoffen. Es sind das Produkte der Hydrolyse, basische Salze des Antimons. Als Nebenprodukt bei der Einwirkung des Wassers entsteht Halogenwasserstoffsäure, welche sich mit den abgeschiedenen festen Produkten in ein von der Temperatur und Salzsäurekonzentration abhängiges Gleichgewicht setzt. Durch fortwährende Erneuerung des Wassers läßt sich schließlich eine völlige Entfernung des Halogens erzielen.

Der Oxyhaloide des Antimons gibt es eine ganze Reihe, welche wohlcharakterisierte, kristallisierende Verbindungen sind.

Antimonylfluorid, $Sb_4F_6O_3$. Beim Abdampfen einer wäßrigen Lösung von Antimontrifluorid entweicht Fluorwasserstoff und es hinterbleibt ein weißes Oxyfluorid. Ein anderes erhält man beim Pressen von feuchtgewordenem kristallinischen Trifluorid. Es hat die Zusammensetzung $Sb_4F_6O_3$ (Marignac).

Antimonylchloride. Die Einwirkungsprodukte von Wasser auf das Antimonchlorid sind schon seit sehr langer Zeit bekannt. Paracelsus (1493—1541), Glauber und Basilius Valentinus (erste Hälfte des 15. Jahrhunderts) beschreiben ihre Entstehung. Sie bezeichnen das weiße Pulver als Mercurius vitae und dieser Name wird bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts angewendet. Später hat es nach dem Arzte Victor Algarotus, der es als Heilmittel einführte, den Namen Algarotpulver bekommen, welcher sich lange Zeit erhalten hat.

Im Jahre 1871 ist es Sabanejew gelungen, die Reaktion des Antimonchlorürs mit Wasser aufzuklären und zu zeigen, daß als erstes Einwirkungsprodukt ein Oxychlorid SbOCl entsteht, welches durch weitere Einwirkung von Wasser in ein zweites Oxychlorid übergeht von der Zusammensetzung $Sb_4O_5Cl_2$. Später haben dann van Bemmelen, Meerburg und Noodt

noch ein weiteres Oxychlorid aufgefunden, dessen Zusammensetzung nicht ganz sicher feststeht, dessen Formel aber wahrscheinlich $2SbOCl \cdot SbCl_3 = Sb_3O_2Cl_5$ zu schreiben ist.

$SbOCl$. Das normale Antimonylchlorid bildet sich in hübschen Kriställchen, wenn man Antimontrichlorid mit der äquimolekularen Menge von Alkohol im zugeschmolzenen Rohre auf 160° erhitzt (Schaefer).

Über das System, welchem die kleinen farblosen Würfel angehören, sind die Ansichten verschieden; bald werden sie als als rhomboedrisch, bald als monoklin bezeichnet. Der Stoff löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform, nicht aber in Wasser, Alkohol und Äther.

Seine Bildungswärme aus den Elementen beträgt 89,8 Cal (Guntz). Beim Erhitzen spaltet sich die Verbindung in Antimontrichlorid und in das Oxychlorid $Sb_4O_5Cl_2$.

$Sb_4O_5Cl_2$: Diese Verbindung erhält man in stark glänzenden, sehr spröden monoklinen Kristallen, wenn man Trichlorid und Alkohol im Verhältnis (1 $SbCl_3$: 3 Alkohol) auf 150° erhitzt. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, löst sich aber in Salzsäure und in Weinsäure auf. Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 350,0 Cal.

Diese Verbindung bildet den Hauptbestandteil des Algarotpulvers. Kurz nach der Fällung ist der Niederschlag, welcher durch Einwirkung von Wasser auf eine salzsaure Lösung von Trichlorid entsteht, amorph, wird aber allmählich beim Stehen, schneller beim Erwärmen kristallinisch. Bei längerem Auswaschen mit Wasser geht weiter Chlor fort und es verbleibt im wesentlichen Antimontrioxyd.

Bei hohen Temperaturen schmilzt die Verbindung und zerfällt in Oxyd und Trichlorid.

$Sb_3O_2Cl_5$ (?): Ein neues Oxychlorid beobachteten van Bemmelen, Meerburg und Noodt, als sie die Kristallisationsprodukte sehr konzentrierter Lösungen von Antimontrichlorid in Wasser (1 Mol $SbCl_3$ auf weniger als 2½ Mol Wasser bei 10°) untersuchten. Die abgeschiedene Substanz bildete Säulen mit zwei scharfen Spitzen und einem Auslöschungswinkel von 39° 50′. Die Analyse ergab, daß es sich um eine Verbindung von $SbCl_3$ mit $SbOCl$ handelt, ob ihr aber die Formel $SbCl_3 . SbOCl = Sb_2Cl_4O$ oder $SbCl_3 \cdot 2\,SbOCl = Sb_3Cl_5O_2$ zukommt, hat sich nicht mit Sicherheit feststellen lassen. Am wahrscheinlichsten ist die letzte Formel.

Die Substanz zersetzt sich mit Wasser unter Bildung von $SbOCl$.

Die Bedingungen, unter denen sich die verschiedenen Oxychloride bilden können, sind von Le Chatelier und von van Bemmelen, Meerburg und Noodt untersucht und die Gleichgewichtsverhältnisse, welche zwischen den Stoffen Antimonchlorid, Wasser und Salzsäure auftreten können, klargelegt worden. Das zu betrachtende System baut sich aus den drei unabhängigen Komponenten $SbCl_3 - H_2O - HCl$ oder $Sb_2O_3 - H_2O - HCl$ auf. Sind bei willkürlich vorgeschriebener Temperatur zwei feste Bodenkörper neben flüssiger und gasförmiger Phase vorhanden, d. h. befinden wir uns in einem Quadrupelpunkt, so ist die Zusammensetzung der Lösung gemäß der Phasenregel eindeutig festgelegt, solange nur immer dieselben beiden festen Stoffe Bodenkörper bleiben.

Die festen Phasen, welche in unserem Falle gefunden wurden, sind $SbCl_3$, $Sb_3O_2Cl_5$, $SbOCl$, $Sb_4O_5Cl_2$ und schließlich Sb_2O_3.

Bisher sind folgende Quadrupelpunkte bei 20° bestimmt worden:

Quadrupelpunkte des Systems $SbCl_3$ — H_2O — HCl bei 20_0.

Bodenkörper	Mol HCl auf 100 Mol H_2O	Mol $SbCl_3$ auf 100 Mol H_2O
$SbCl_3$; $Sb_3O_2Cl_5$	3,6	68,3
$Sb_3O_2Cl_5$; SbOCl	9	25

Die wäßrigen Lösungen, welche mit nur einem Bodenkörper koexistieren, sind divariant, ihre Zusammensetzung hängt außer von der Temperatur noch von der Konzentration der Salzsäure ab. Vgl. die folgende Tabelle:

Tripelkurven des Systems $SbCl_3$ — H_2O — HCl

Bodenkörper $SbCl_3$		Bodenkörper SbOCl		Bodenkörper $Sb_4O_5Cl_2$	
Mol HCl 100 Mol H_2O	Mol $SbCl_3$ 100 Mol H_2O	Mol HCl 100 Mol H_2O	Mol $SbCl_3$ 100 Mol H_2O	Mol HCl 100 Mol H_2O	Mol $SbCl_3$ 100 Mol H_2O
Temperatur 20°		Temperatur 20°		Temperatur 15°	
2,4	71,2	7,3	8,6	0,425	0,0009
6,1	69,9	8,4	19,7	0,46	0,0015
8,3	68,2	van Bemmelen etc.		2,0	0,0029
8,2	68,7	Temperatur 15°		2,76	0,0167
9,1	68,9	3,66	0,08	Temperatur 50°	
11,7	68,1	4,40	0,27	0,18	0,0008
28,7	62,8	4,78	0,89	1,58	0,008
Bodenkörper $Sb_3O_2Cl_5$		4,85	2,56	2,00	0,012
6,7	64	5,20	4,75	2,76	0,046
7,8	50	5,24	6,68	Le Chatelier	
8,2	35	Temperatur 50°			
van Bemmelen, Meerburg und Noodt		3,35	0,172		
		3,82	0,396		
		4,24	2,640		
		Le Chatelier			

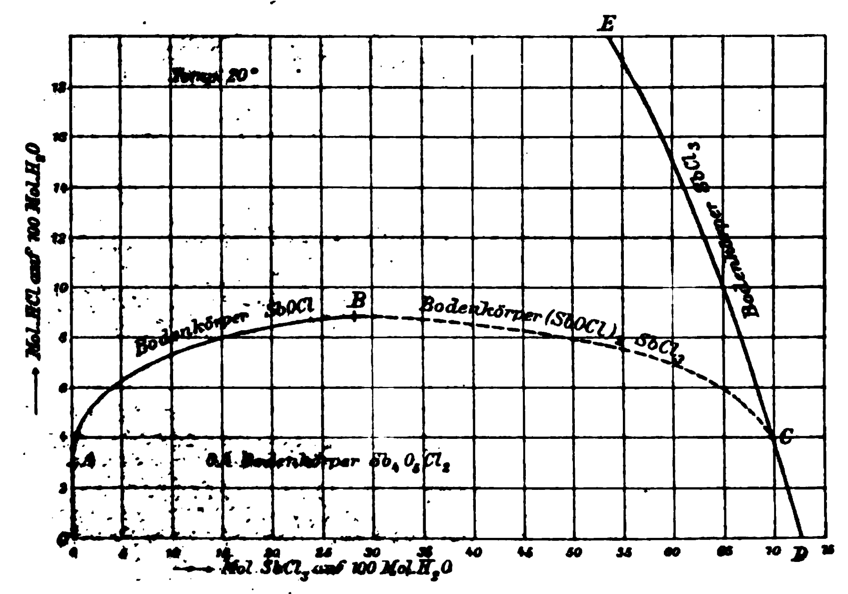


Fig. 2.

Die graphische Darstellung der Isothermen von 20° zeigt vier verschiedene Kurvenzweige, welche den einzelnen Bodenkörpern entsprechen. Die etwas unsichere Kurve für $Sb_3O_2Cl_5$ ist gestrichelt. Die Schnittpunkte der Kurven stellen die verschiedenen univarianten Gleichgewichte dar (vgl. Fig. 2).

Antimonylbromid, $Sb_4Br_2O_5$. Die Einwirkung von Wasser auf Antimonbromür liefert ein Antimonylbromid, welches in Aussehen und Verhalten in allen Stücken der entsprechenden Chlorverbindung gleicht (Cooke, Mac Ivor, Williams).

Antimonyljodid, SbJ_4O_5. Das Antimonoxyjodid ist ein gelber Stoff, welchen man bei der Zersetzung des Trijodids durch Wasser oder durch Einwirkung von alkoholischer Jodlösung auf eine weinsaure Lösung von Brechweinstein erhält. Im letzteren Falle ist das Pulver kristallinisch. Beim Erhitzen fällt der Stoff in Trijodid und Trioxyd. Gegen Wasser und Alkalien verhält er sich genau wie das Chlorür und Bromür (Serullas, Mac Ivor, Preuß).

Antimontrisulfid, Sb_2S_3. Das wichtigste Antimonerz, der in schönen rhombischen Prismen kristallisierende Spießglanz oder Antimonit, besteht aus Antimontrisulfid. Er ist leicht zu pulvern und zeigt einen Strich ähnlich dem Graphit. Sein spezifisches Gewicht liegt zwischen 4,6 und 4,7. Die Erze enthalten häufig Gangart, von welcher das leicht schmelzbare Trisulfid durch ein Saigerverfahren geschieden wird. Dabei resultiert das sogenannte „Antimonium crudum" des Handels; es wird gewöhnlich in Form abgestumpfter Kegel zum Verkauf gebracht. Ihre Farbe ist außen schwarz, sie besitzen aber einen grauen, metallglänzenden, strahlig-kristallinischen Bruch.

Das Antimonium crudum ist keineswegs rein, es enthält noch die Sulfide von Blei, Kupfer, Arsen und Eisen, deren Entfernung ziemliche Schwierigkeiten macht.

Zur Darstellung reiner Präparate trägt man am besten ein Gemisch von reinem Antimonpulver und Schwefel allmählich in einen glühenden Tiegel ein und schmilzt das Produkt unter einer Decke von Kochsalz zusammen. Oder man schmilzt gefälltes trocknes Antimontrisulfid unter Luftabschluß.

Man erhält so eine kristallinische, grauschwarze Masse, welche sich sehr leicht zu einem feinen schwarzen Pulver zerreiben läßt.

Außer in dieser kristallinischen Form kennt man das Trisulfid noch im amorphen Zustande. Seine Farbe ist dann je nach den Darstellungsbedingungen rot oder braun.

Ein Verfahren, ein rotes Sublimat von Antimontrisulfid herzustellen, beschreibt bereits Basilius Valentinus. Er sublimierte eine Mischung von kristallisiertem Trisulfid mit Ammoniumchlorid, es entsteht dabei in der Hitze Antimonchlorür und Schwefelammonium, die sich bei tieferen Temperaturen wieder rückwärts umsetzen.

Beim schnellen Abkühlen des geschmolzenen Sulfids — beim Eingießen in kaltes Wasser — erhält man ebenfalls eine amorphe Masse von muschligem Bruch, welche dunkelviolett gefärbt ist. Dünne Schichten lassen das Licht mit roter Farbe durch und im gepulverten Zustande hat das Produkt ebenfalls eine rote Farbe.

Die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Antimonsalzlösungen oder durch Zersetzung von gelösten Sulfantimoniten mit Säuren gewonnenen Niederschläge sind amorph und orangerot gefärbt und ebenso die Fällung, welche Thiosulfat in einer Brechweinsteinlösung verursacht.

Die Umwandlung der roten in die schwarze Modifikation kann man sowohl durch Erhitzen auf hohe Temperaturen als auch unter einer Lösung herbeiführen. Nach Mitchell kann man diese Überführung demonstrieren, wenn man eine Lösung von 5 g Antimonoxyd in 30 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,15) herstellt, die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und einen Kohlensäurestrom durch die kochende Masse streichen läßt.

Die Dichte der auf verschiedenen Wegen bereiteten Präparate ist verschieden und ebenso die Bildungswärmen aus den Elementen (Guinchant u. Chrétien, Berthelot).

Präparat	Dichte %	Bildungswärme
gefällt, rot	4,120	feucht 34,0 Cal; trocken 32,6 Cal
violett	4,278	33,9
schwarz geschmolzen	4,652	38,2
„ synthetisch	4,659	

Aus den Bildungswärmen lassen sich die Umwandlungswärmen berechnen, welche bei der Umwandlung der Präparate in die schwarze Form auftreten. Diese betragen für

violett ⟶ schwarz; + 4,3 Cal gefällt (trocken) ⟶ schwarz; + 5,6 Cal.

gefällt (feucht) ⟶ schwarz. + 4,2 Cal.

Die spezifische Wärme des festen Stoffes zwischen 20 und 500° beträgt 0,0816, in der Nähe von 500° 0,220.

Der Schmelzpunkt des Sulfürs liegt bei 555° (Pélabon), die Schmelzwärme beträgt nach den kalorimetrischen Messungen von Guinchant und Chrétien (2) 17,5 Cal. Aus den kryoskopischen Daten folgt 16,7 Cal. Die spezifische Wärme oberhalb des Schmelzpunktes ist 0,263.

Das geschmolzene Antimonsulfür ist imstande, andere Sulfide von Schwermetallen, z. B. Cu_2S, HgS, Ag_2S, PbS und BiS aufzulösen. Die gelösten Stoffe setzen den Schmelzpunkt in gesetzmäßiger Weise herab, so daß es möglich ist, Molekulargewichtsbestimmungen an gelösten Sulfiden unter Verwendung von Antimonsulfür als Lösungsmittel auszuführen (Guinchant u. Chrétien 2, Pélabon). Die molekulare Depressionskonstante des Antimonsulfürs hat den Wert $k = 790$. Sie ist bestimmt mit Ag_2S und PbS als gelösten Stoffen (G. u. Chr.) Cu_2S ergab 797, HgS 788 (Pélabon 1).

Die Erstarrungserscheinungen von konzentrierten Lösungen der genannten Sulfide in Schwefelantimon sind von Pélabon studiert worden. Diese Sulfidmischungen verhalten sich genau so wie Legierungen (Pélabon 2).

Variiert man das Konzentrationsverhältnis des Gemisches von Sb_2S_3 und Ag_2S, so zeigt die Erstarrungskurve zwei Maxima, welche den Verbindungen $Sb_2S_3 \cdot Ag_2S$ und $Sb_2S_3 \cdot 3Ag_2S$ entsprechen. Die drei eutektischen Punkte liegen ziemlich bei der gleichen Temperatur (440°). Das Erstarrungsdiagramm der Gemische von Sb_2S_3 und BiS zeigt 3 gerade Linien, die durch folgende Punkte charakterisiert sind:

	A	B	C	D
Zus. der Schmelze	685°	632°	591°	555°
Erstarrungstemp.	BiS	$3\,BiS \cdot Sb_2S_3$	$BiS \cdot 4\,Sb_2S_3$	Sb_2S_3

Ob in den Punkten B und C Verbindungen, welche der angegebenen

Zusammensetzung entsprechen, vorliegen, kann nicht ohne weiteres entschieden werden; vermutlich ist dies in einem der beiden Punkte der Fall.

Sehr merkwürdig ist die Fähigkeit des Sulfids, elementares Antimon zu lösen. Auf kryoskopischem Wege hat sich so das Molekulargewicht des Metalls bestimmen lassen, das Molekül ist einatomig (gef. 113 gegen Sb = 120). Die Mischbarkeit von Antimon mit seinem Sulfür ist eine gegenseitige, aber beschränkte. Es bilden sich zwei Schichten aus, deren Eigenschaften bis zum Siedepunkte des Metalls (1180°) von Chrétien und Guinchant (3) und Pélabon (3) untersucht sind.

Dichte der Mischungen von Sb und Sb_2S_3.

Temperatur		13°	643°	698°	1116°	1156°
Dichte	der Sb-Schicht	6,75	—	6,55	—	6,45
	der Sb_2S_3-Schicht	4,63	3,85	—	3,82	—

Zusammensetzung der Antimonphase.

Temp.	539°	595°	640°	660°	698°	702°	750°	800°
Proz. Metall	11,28	13,2	14,34	15,72	16,5	16,0	17,96	2,01

Temp.	825°	960°	1036°	1108°	1130°	1167°	1180°
Proz. Metall	20,0	20,6	21,0	21,8	21,3	21,2	21,1

Von W. Biltz sind kolloidale Lösungen von Antimonsulfür in Wasser hergestellt worden, indem er in 200 ccm Schwefelwasserstoffwasser die gleiche Menge einer einprozentigen Brechweinsteinlösung tropfen ließ und durch die Mischung einen Schwefelwasserstoffstrom leitete. Sie wurde vom Schwefelwasserstoff durch einen Wasserstoffstrom, von Elektrolyten durch Dialyse befreit. Die Lösung ist im durchfallenden wie auffallenden Lichte völlig klar, in der Hitze aber wird ein beträchtlicher Teil des Sulfürs als Gel ausgefällt. Bei der elektrischen Kataphorese wandert das Sulfür zur Anode, es ist negativ geladen.

Das Antimonsulfür läßt sich bei Temperaturen über 360° durch Wasserstoff zum Metall reduzieren unter Bildung von Schwefelwasserstoff. Die Reaktion

$$Sb_2S_3 + 3\,H_2 \rightleftarrows Sb_2 + 3\,H_2S$$

ist umkehrbar, die Gleichgewichtsverhältnisse sind von Pélabon (4) studiert worden. Wenn Metall und Sulfür gleichzeitig als Phasen vorhanden sind, so bildet bei sich gegebener Temperatur ein vom äußeren Drucke unabhängiges Verhältnis zwischen Wasserstoff und Schwefelwasserstoff heraus. Das Verhältnis verschiebt sich mit steigender Temperatur zugunsten des Schwefelwasserstoffes, da dessen Bildung aus Wasserstoff und Sulfür unter Wärmeabsorption verläuft.

Die Zusammensetzung der Gasphase bei den verschiedenen Temperaturen ist die folgende: (η bedeutet den Prozentgehalt des Gases an Schwefelwasserstoff.)

Temp.	440°	510°	555°	610°	625°
η	43,22	48,6	51,8	56,01	56,92.

Kohlenoxydgas reduziert nur unvollkommen, Kohlenstoff dagegen liefert Metall und daneben Schwefelkohlenstoff. Schmelzendes Cyankalium geht in Schwefelcyankalium über, ein Teil des Sulfids gibt reinen Schwefel ab, während der andere zur Bildung von Kaliumthioantimonit Veranlassung gibt. Die Überführung in Metall ist also nur eine partielle.

Schwefelentziehend wirken die Metalle Natrium, Kalium, Kupfer, Eisen und Zinn.

Beim Glühen an der Luft geht das Antimonsulfür in Antimontetroxyd und Schwefeldioxyd über. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, wenn das Sulfür sehr fein gepulvert ist, an der Luft Oxydation, es entsteht hierbei das Trioxyd, welches man durch Weinsäure in Lösung bringen kann.

In ähnlicher Weise verläuft die Reaktion mit Chlor, sie liefert Antimonchlorür und Schwefelchlorür.

Verdünnte Säuren vermögen das Trisulfid nicht zu zerlegen, wohl aber konzentrierte Salzsäure, die in der Wärme unter Bildung von Antimonchlorür und Schwefelwasserstoff reagiert.

Interessant ist die Reaktion zwischen Antimontrisulfid und einer Lösung von Ammoniumchlorid; beim Kochen geht das Antimon als Chlorür in Lösung, während Schwefelammonium mit den Wasserdämpfen entweicht.

Die Produkte, welche bei der Einwirkung von Alkalien und Schwefelalkalien entstehen, werden weiter unten eingehend besprochen werden (siehe Kapitel Thioantimonite und Oxysulfid etc.).

An dieser Stelle sei nur erwähnt, daß sich das Antimontrisulfid in diesen Agenzien mit Leichtigkeit auflöst. Nur Ammoniaklösung macht eine Ausnahme, sie nimmt nur sehr wenig Antimonsulfür auf. Diese alkalischen Lösungen enthalten Thioantimonite und Antimonite und werden durch Säuren unter Wiederausscheidung von Trisulfid zerlegt.

Thioantimonite bilden sich außerdem beim Zusammenschmelzen von Schwefelantimon mit Schwefelmetallen. Diese Entstehungsweise ist von Bedeutung für die Metallurgie des Antimons und man hat wohl anzunehmen, daß auch eine große Reihe natürlich vorkommender Thioantimonite auf diese Weise entstanden ist.

Die spez. Leitfähigkeit bei 18° einer an Sb_2S_3 (aus Brechweinsteinlösung mit H_2S gefällt) gesättigten wäßrigen Lösung ist nach O. Weigel $8{,}006 \cdot 10^{-6}$. Setzt man die Wanderungsgeschwindigkeit von $Sb^{\cdots}$ in erster Annäherung gleich der von $As^{\cdots}$ ($^1/_3$ As = 85) (s. S. 528), so ergibt sich unter Annahme vollständiger Hydrolyse die Löslichkeit von Sb_2S_3 zu $5{,}2 \cdot 10^{-6}$ Mol/l.

Kolloidales Antimontrisulfid. Zwar läßt sich, wie Schulze[1]) erkannt hat, auch das Hydrosol des Antimons analog wie das des Arsens durch Behandlung einer wäßrigen Lösung von Antimontrioxyd mit Schwefelwasserstoff gewinnen, aber dasselbe ist entsprechend der äußerst geringen Löslichkeit des Antimontrioxyds enorm verdünnt und nur schwach gelblich gefärbt. Bedeutend konzentrierter erhielt es Schulze durch Umsetzen einer höchstens 0,5prozentigen wäßrigen Lösung von Brechweinstein oder einer Lösung von Antimontrioxyd in Weinsäurelösung von ungefähr gleichem Gehalt an Antimon mit Schwefelwasserstoff als tief rote, im durchfallenden Lichte klare, im auffallenden stark opalisierende Flüssigkeit, welche von Elektrolyten ins Gel übergeführt wird, also das amorphe Sulfid ausscheidet. Daher ist es auch nicht möglich, in konzentrierteren Brechweinsteinlösungen durch Schwefelwasserstoff das Antimonsulfidhydrosol darzustellen, sondern hier entsteht direkt das Sulfidgel. Darnach weist Schulze mit Recht darauf hin, daß der primäre Zustand der des Hydrosols ist, welcher erst durch sekundäre Elektrolytwirkung dem Gelzustande Platz macht. Das Hydrosol besitzt eine noch höhere Färbekraft als das des Arsensulfids, da es in einer Verdünnung von 1:1000000 sich noch deutlich in nicht zu dünner Schicht durch Gelbfärbung zu erkennen gibt. Es zeigt aber

nach Linder u. Picton dasselbe Absorptionsspektrum wie das Hydrosol des Arsensulfids, indem es eine kontinuierliche Lichtabsorption von violett bis blau erzeugt. Schulze hat nun sein Hydrosol daraufhin geprüft, ob es wirklich Antimontrisulfid enthält und hat nach seinen Schwefelbestimmungen in einem durch Durchleiten von Kohlendioxyd von überschüssigem Schwefelwasserstoff befreiten Hydrosole, obgleich dieselben ein wenig zu hoch ausgefallen sind, diese Frage im bejahenden Sinne beantwortet. Linder und Picton[2]) haben dieselbe Frage einer erneuten Prüfung unterzogen, nachdem sie durch das Hydrosol längere Zeit Wasserstoff geleitet hatten und sind dabei zu dem entgegengesetzten Schlusse gekommen, nämlich daß das Antimontrisulfid wie die meisten amorphen Sulfide selbst als Gel noch etwas mehr Schwefel enthält, als der Formel Sb_2S_3 entspricht. Sie nehmen die Existenz eines Hydrosulfids an, dürften aber hiermit aus den beim Arsensulfid angeführten Gründen im Unrecht sein, vielmehr scheint der Schwefelwasserstoff nur vom Sulfid adsorbiert zu sein. Durch Dialyse läßt sich das Hydrosol weitgehend reinigen, wobei sowohl Schwefelwasserstoff als auch Weinsäure diffundieren, dagegen scheint eine vollkommene Reinigung auch durch diese Methode unmöglich zu sein, da Linder und Picton[3]) beobachteten, daß die im auffallenden Lichte bemerkbare Trübung des Hydrosols bei lange fortgesetzter Dialyse immer mehr zunimmt, und daß in einem solchen Hydrosole schließlich Teilchen unterm Mikroskope sichtbar werden, während ein frisch bereitetes vollkommen homogen erscheint, ja daß sogar schließlich das Hydrosol in das Gel übergeht, wenn alle Weinsäure wegdiffundiert ist. Das Hydrosol besitzt kein Diffusionsvermögen, läßt sich auch nicht durch ein poröses Tonfilter filtrieren ohne Zersetzung zu erleiden und zeigt in ausgesprochenem Maße den Tyndalleffekt. Das Hydrosol kann nach Schulze, ohne Veränderung zu erleiden, zum Sieden erhitzt werden, selbst wenn es noch beträchtliche Mengen Weinsäure enthält und zeigt entgegen den Hydrosolen des Arsensulfids beim Aufbewahren in vertikalen Röhren keine Spur von Entmischung. Dagegen gleicht das Hydrosol des Antimontrisulfids darin dem des Arsensulfids, daß es nicht gleichgültig ist, ob man ein verdünntes Hydrosol direkt herstellt oder ein konzentrierteres auf den gleichen Gehalt verdünnt. Vielmehr erscheint das erste viel durchsichtiger und auch im auffallenden Lichte viel weniger getrübt als das andere, wenn auch die Unterschiede sich verwischen, wenn man von vornherein von verdünnteren Hydrosolen ausgeht. Biltz[4]) hat ebenso wie beim Arsensulfid auch hier diese Verhältnisse ultramikroskopisch untersucht und hat festgestellt, daß die Verteilung des Antimonsulfids in direkt dargestellten verdünnten Hydrosolen eine viel feinere ist als in gleichkonzentrierten durch nachträgliche Verdünnung gewonnenen. Dagegen ergibt die ultramikroskopische Prüfung auch eine Veränderung des Hydrosols durch längeres Stehen, ein „Altern" desselben, derart, daß ein Übergang der kleinen Teilchen zu größeren stattfindet, ein Vorgang, der in dem von Linder und Picton beobachteten Verhalten bei langer Dialyse ein Analogon finden würde. Doch scheint durch Dialyse dieser Zusammentritt der Teilchen eine bedeutende Beschleunigung zu erfahren. Im allgemeinen scheint das Hydrosol des Antimonsulfids beständiger als das des Arsensulfids zu sein, wie daraus hervorgeht, daß hier durchgehends zur Herbeiführung von Gelbildung höhere Elektrolytkonzentrationen nötig sind als bei jenen. Im übrigen sind nach Schulze die Gesetzmäßigkeiten der Elektrolyteinwirkung auch hier ganz dieselben, so daß im besonderen auf das beim Arsensulfidhydrosol Gesagte verwiesen

werden kann, es gilt wie dort allgemein, daß in erster Linie die Fällungsenergie eines Elektrolyten von der Wertigkeit seines Kations bestimmt wird. Daß bei der Gelbildung durch Elektrolyte keine Wärmetönung zu bemerken ist, haben Linder und Picton nachgewiesen. Mit dem Verhalten der Elektrolyte zum Antimonsulfidhydrosol in engster Beziehung steht die Beeinflussung desselben durch den elektrischen Strom. Wie alle Hydrosole ist dasselbe zwar ein sehr schlechter Leiter, es tritt aber eine Verschiebung ein, derart, daß an der Anode eine Anhäufung des Sulfids, an der Kathode eine Verarmung an demselben auftritt[5]) und das Hydrosol also offenbar deshalb nach der Anode wandert, da die Teilchen desselben eine negative Ladung tragen. Lottermoser.

Thioantimonige Säure (sulfantimonige Säure). Die thioantimonige Säure ist im freien Zustande nicht bekannt, sie zerfällt alsbald nach ihrer Entstehung in Schwefelwasserstoff und Antimonsulfür. Das komplexe Anion dieser Säure ist nur beständig in neutraler Lösung oder in Gegenwart von Hydroxylionen. Es teilt diese Eigenschaft mit den meisten Thiosäureanionen.

Die Thioantimonitionen sind zum Teil in Neutralteil- und S''-Ionen dissoziiert. Setzt man nun eine eine Säure zu, so muß schwach dissoziiertes H_2S entstehen und entweichen, da die komplexe Sulfosäure viel zu stark ist, als daß sie die zugesetzten $H^{\cdot}$-Ionen durch Bildung von undissoziierter Säure genügend beseitigen könnte.

Die Bildung der Alkalisalze, der Thioantimonite erfolgt beim Behandeln des Trisulfids mit wäßrigen Lösungen von Alkalisulfiden unter Luftabschluß. Das Antimonsulfür ist imstande, direkt Schwefelionen zu addieren und unter Bildung komplexer Thioantimonitionen in Lösung zu geben.*)

Auch auf trockenem Wege lassen sie sich darstellen, z. B. durch Zusammenschmelzen von Antimonsulfür mit Schwefelmetallen oder mit Sulfaten in Gegenwart von Kohle. Die natürlich vorkommenden Silberverbindungen, wie Pyrargyrit Ag_3SbS_3 und Miargyrit $AgSbS_2$ sind künstlich durch Zusammenschmelzen von Chlorsilber mit Antimonchlorür erhalten worden (Sommerlad).

Die wäßrigen Lösungen der Alkalisalze lassen sich mit Schwermetallsalzen umsetzen. Es resultieren amorphe, meist dunkel gefärbte Niederschläge von Thioantimoniten. Sind die Alkalisalzlösungen konzentriert, so fallen kristallinische Verbindungen aus, die sich als Doppelsalze von Alkali- und Schwermetallthioantimoniten auffassen lassen.

Wie man von Antimoniaten mehrere Reihen kennt, die sich auf verschiedene Hydrate der Antimonsäure zurückführen lassen, so lassen sich auch mehrere Reihen von Thioantimoniten unterscheiden, die man von den Säuren

H_3SbS_3 (ortho-thioantimonige Säure),
$H_4Sb_2S_5$ (pyro-thioantimonige Säure),
$HSbS_2$ (meta-thioantimonige Säure)

und

$H_2Sb_4S_7$

ableiten kann.

Bei den wasserlöslichen Alkalisalzen scheint sich in Lösung ein Gleichgewichtszustand zwischen Alkalisulfid und den verschiedenen Thioantimoniten

*) Bei der Einwirkung von Alkalihydraten entstehen Mischungen von Antimoniten und Thioantimoniten.

auszubilden, in dem sämtliche Komponenten in bedeutender Konzentration zugegen sind.

Die Lösungen der Alkalisalze absorbieren leicht Sauerstoff, die Oxydation liefert Sulfantimoniat neben Antimonit, entsprechend der Gleichung

$$3\,KSbS_2 + O_2 = 2\,KSbS_3 + KSbO_2 .$$

Das Antimonit kann natürlich unter weiterer Sauerstoffaufnahme in Antimoniat übergehen.

Durch Kochen mit Schwefel gehen aus den löslichen Thioantimoniten Salze der Thioantimonsäure hervor.

Thioantimonite (Pouget, Stanek).

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit
K_3SbS_3	farblos	kristallinisch	zerfließlich, sehr leicht löslich
$K_4Sb_2S_5$	—	Oktaeder	
$KSbS_2$	rot	prism. Kristalle	unlöslich in kaltem Wasser
$K_2Sb_4S_7$	"	Oktaeder	—
$Na_3SbS_3 \cdot 9H_2O$	—	—	leichtlöslich in Wasser
$NaSbS_2$	schwarz	Pulver	unlöslich in Wasser
$Na_2Sb_4S_7 \cdot 2H_2O$	rot	kl. Kristalle	—
$(NH_4)_3SbS_3$	weiß	Pulver	löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol
$NH_4SbS_2 \cdot 2H_2O$	gelb (violett fluoresz.)	Nadeln oder Blättchen	unlöslich in Wasser
$(NH_4)_2Sb_4S_7$	rot	mikroskop. Nadeln	—
$Ba_3Sb_2S_6 \cdot 8H_2O$	goldgelb	kristallinisch	—
$Ba_2Sb_2S_5 \cdot 8H_2O$	graugrün	—	—
$Ba_3Sb_4S_9 \cdot 10H_2O$	kastanienbraun	—	—
$Sr_3Sb_2S_6 \cdot 10H_2O$	weiß	kristallinisch	—
$Sr_2Sb_2S_5 \cdot 15H_2O$	gelb	"	—
$Ca_2Sb_2S_5 \cdot 15H_2O$	—	—	—
Ag_3SbS_3	braun	Niederschlag	unlöslich in Wasser
KAg_2SbS_3	"	kristallinisch	"
$Zn_3Sb_2S_6$	orange	amorph	"
$KZnSbS_3$	weiß	kristallinisch	"
$Mn_3Sb_2S_6$	schmutzig rosa	amorph	"
$KMnSbS_3$	rosa	kristallinisch	"
$Pb_3Sb_2S_6$	kastanienbraun	amorph	"
$KPbSbS_3$	"	kristallinisch	"
$Fe_3Sb_2S_6$	—	amorph	"
$Ni_3Sb_2S_6$	—	amorph	"
$Co_3Sb_2S_6$	—	amorph	"
$Cu_3Sb_2S_6$	schwarz	"	"
Cu_3SbS_3	rotbraun	kristallinisch	"
KCu_2SbS_3	gelb	"	"

Die natürlich als Mineralien vorkommenden Thioantimonite siehe Tabelle S. 572.

Antimonhalogensulfide. Beim Auflösen von Antimontrisulfid in Antimonchlorür entsteht ohne Zweifel ein Sulfochlorür; es ist aber nicht möglich gewesen, dasselbe von Chlorür oder Sulfür zu trennen (Schneider).

Die braune Masse ist nach dem Erkalten kristallinisch und stark hygroskopisch, beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entweichen von Chlorür, der Rückstand ist Sulfür.

Etwas besser charakterisiert scheint das Sulfojodür SbSJ zu sein (Schneider). Man erhält es bei der Einwirkung von Jod auf Trisulfid oder beim Zusammenschmelzen von Trisulfid und Trijodid. Der Überschuß des Trijodids läßt sich durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure entfernen. Das

Antimonsulfojodür bildet dunkelrotbraune, metallglänzende Kristalle und wird beim Kochen mit Zinkoxyd und Wasser sowie mit konzentrierten Säuren zerlegt.

Antimonoxysulfid und die Gemische von Oxyd und Sulfid. Ein Antimonoxysulfid von der Zusammensetzung Sb_2S_2O findet sich in der Natur als Antimonblende oder Rotspießglanzerz, welches die Dichte 4,6 besitzt und klinorhombische Kristalle bildet. Es ist weicher als Gips und von roter Farbe. Bei höheren Temperaturen geht es leicht in den flüssigen Zustand über.

In chemischer Beziehung verhält es sich wie eine Mischung von Antimonsulfür und -oxyd. Durch heiße Salzsäure wird es unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, durch Wasserstoff unter Bildung von Wasser und Schwefelwasserstoff zu Metall reduziert (Rose).

Dieses natürlich vorkommende Oxysulfid ist das einzige, welches man als chemische Verbindung ansprechen muß. Man erhält zwar Stoffe von gleicher Zusammensetzung beim Überleiten von Wasserdampf über das Sulfür in der Glühhitze und beim Kochen von Antimonoxyjodür mit Zinkoxyd und Wasser (Schneider). Indes ist es sehr fraglich, ob man die so entstehenden Produkte wirklich als einheitliche Stoffe auffassen kann.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um Mischungen von Antimonsulfür und Antimontrioxyd, ebenso wie bei den Präparaten, welche früher unter den Namen Kermes, Antimonzinnober, Antimonrubin, Spießglanzsafran usw. eine Rolle in der Pharmazie gespielt haben. Es gibt für diese Substanzen eine große Zahl von Darstellungsweisen, man kann sowohl auf nassem Wege als auf trockenem zu ihnen gelangen.

Ein sehr schön karminrotes Pulver, welches als Malerfarbe unter dem Namen Antimonzinnober (Böttger, Unger, Mathieu) Verwendung findet, erhält man beim Erwärmen einer Lösung von Antimonchlorür mit Natriumthiosulfat. Es scheint in seiner Zusammensetzung keineswegs gleichmäßig zu sein, die Analysen verschiedener Präparate zeigen gewöhnlich starke Differenzen.

Ähnlich verhält es sich mit dem Kermes, dem früher viel als Brechmittel verwendeten, jetzt obsoleten Gemenge. Man erhält ihn nach Liebig — außerdem existieren eine Unmasse von verschiedenen Vorschriften —, indem man Antimontrisulfür (natürliches oder noch besser amorphes künstliches) mit Sodalösung kocht. Das Sulfür löst sich auf und beim Erkalten fällt der Kermes als rotbraunes Pulver aus. Die abfiltrierte Flüssigkeit kann zum Auflösen neuer Trisulfidmengen wiederholt gebraucht werden.

Der Kermes besteht im wesentlichen aus Antimonsulfür, enthält aber häufig Kristalle von Antimontrioxyd und unter Umständen auch eine Beimengung von Natriumantimonit. Das Verhältnis von Sulfür zu Oxyd ist aber schwankend. Das Liebigsche Präparat hat einen Oxydgehalt von ungefähr 30 Prozent. Die Trennung der Bestandteile erfolgt durch Weinsäure, welche das Oxyd auflöst.

Auch in Alkalihydroxydlösungen löst sich Antimonsulfür auf; es bildet sich eine Mischung von Antimonit und Thioantimonit. Die beiden Salze sind aber (bei der Verwendung von Kalilauge) nicht gleich löslich, die Thioverbindung ist bei weitem löslicher als das Oxysalz. Behandelt man daher eine größere Menge von Sulfür mit weniger Kalilauge, so bleibt ein Lösungsrückstand, welcher neben unverändertem Sulfür größere Mengen von Kaliumantimonit enthält. Dieser Rückstand führt den Namen Antimonsafran oder Crocus antimonii.

Aus den Lösungen von Antimonsulfür in Kalilauge wird durch Zusatz von Bicarbonat ein Niederschlag ausgefällt, der in seiner Zusammensetzung dem Kermes ähnelt; er unterscheidet sich von ihm nur durch einen Gehalt an Kaliumsulfantimoniat, entstanden durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.

Auch durch den Zusatz von Kaliumcarbonat wird allmählich ein Gemenge von Antimonit und Thiantimoniat gallertartig abgeschieden.

Die Löslichkeit des Schwefelantimons in Alkalihydroxyd bezw. in Carbonat ist allem Anschein nach eine Funktion der Hydroxylionenkonzentration. Je größer diese ist, um so mehr Sulfür vermag in Lösung zu gehen. Das merkwürdige Verhalten einer Sodalösung gegenüber, in der Wärme gelöst zu werden, in der Kälte Kermes abzuscheiden, hängt damit zusammen und beruht offenbar darauf, daß in der Carbonatlösung der weitergehenden Hydrolyse wegen in der Wärme weit mehr Hydroxylionen vorhanden sind als in der Kälte. Kaliumhydroxydlösungen zeigen diese Eigentümlichkeit nicht, weil ihre Hydroxylionenkonzentration und damit die Löslichkeit des Sulfürs von der Temperatur nur in geringem Maße abhängig ist. Wenn man aber ihre Konzentration durch Zusatz eines leichtlöslichen Salzes, z. B. Carbonat, herabdrückt, die elektrolytische Dissoziation des Hydroxyds vermindert, so fällt Kermes bezw. in erster Linie das schwerer lösliche Kaliumantimoniit aus der Lösung heraus. Zusatz von Bicarbonat drängt die Konzentration der Hydroxylionen noch weiter zurück und die Folge ist die Abscheidung eines kermesähnlichen Gemenges.

Gemenge von Antimonoxyd und von Sulfür lassen sich auch auf trockenem Wege erhalten. Ein solches entsteht z. B., wenn man das Sulfür unterhalb seines Schmelzpunktes vorsichtig abröstet und dann die Temperatur allmählich steigert. Bei dieser Behandlung geht das Sulfür in Tetroxyd über. Diese Antimonasche läßt sich mit kleinen Sulfürmengen zusammenschmelzen. Nach dem Ausgießen erstarrt die Masse zu einem amorphen Glase, dessen Färbung von der Menge des darin enthaltenen Sulfürs abhängt und zwischen gelbrot und dunkelrot schwankt. Dieses Präparat pflegt man als Antimonglas oder Vitrum antimonii zu bezeichnen (Werner, Soubeiran).

Eine ähnliche Zusammensetzung hat der sogenannte Antimonrubin, den man erhält, wenn man Antimonsulfür mit einer kleinen Menge Kaliumcarbonat an der Luft zum Schmelzen erhitzt. Die Schmelze teilt sich in zwei Teile, eine leichtere von Kaliumthioantimoniat und eine schwerere, welche aus einem amorphen, schwarzglänzenden Glase von muschligem Bruch besteht. Beim Pulvern erhält man eine dunkelrote Masse, welche aus viel Sulfür und wenig Oxyd besteht.

Sulfoxysalze der antimonigen Säure hat man bisher noch nicht zu isolieren vermocht.

Antimontriselenid, Sb_2Se_3. Beim Zusammenschmelzen der Elemente Selen und Antimon im richtigen Verhältnis erhält man unter Wärmeentwicklung eine graue metallglänzende Masse, die in ihrem Verhalten und ihrer strahlig kristallinischen Struktur ganz dem Spießglanz ähnelt (Berzelius, Hofacker).

Im amorphen Zustand fällt das Triselenid als schwarzes Pulver aus, wenn in eine Brechweinsteinlösung Selenwasserstoffgas eingeleitet wird. Bei 145° sintert das Pulver zusammen und wird grau (Uelsmann).

Das Selenid schmilzt bei 605° (Pélabon) und erstarrt beim Abkühlen kristallinisch. Im flüssigen Zustande ist es genau wie das Sulfür mit Antimonmetall mischbar und zwar beschränkt mischbar (s. Fig. 3).

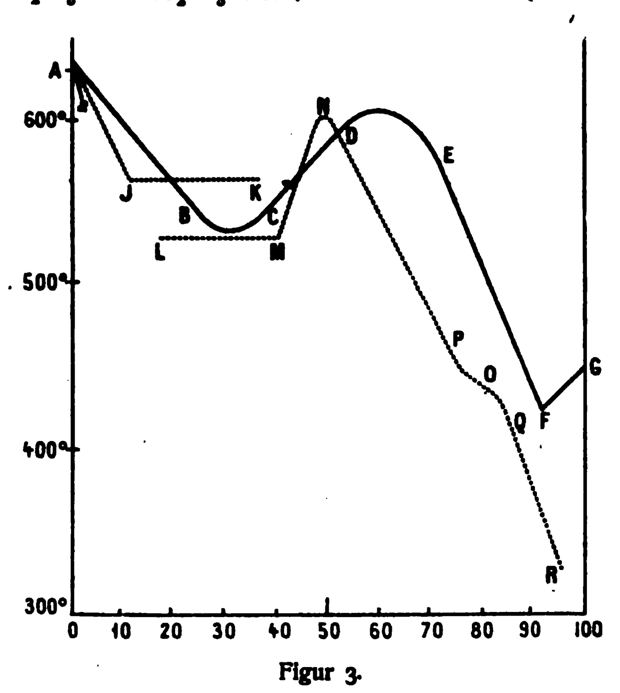
Durch Wasserstoff in der Glühhitze wird das Selenid nicht immer völlig reduziert. Offenbar bilden sich auch hier Gleichgewichtszustände zwischen Selenid, Metall, Wasserstoff und Selenwasserstoff aus, genau so wie bei dem System Sulfür, Metall, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Selenid zu Antimontrioxyd und Selendioxyd.

Das Selenid löst sich in Alkaliseleniden unter Bildung von Selenantimoniten auf, welche von Pouget näher untersucht sind.

Antimontellurid. Auch mit Tellur verbindet sich das Antimon direkt beim Zusammenschmelzen zu einem Tellurid Sb_2Te_3, welches bei 595° schmilzt und sich mit Antimonmetall mischt. Es kommt aber hier nirgends — wie beim Sulfür und Selenür — zur Ausbildung zweier flüssiger Schichten (Pélabon).

Die Erstarrungskurven der Systeme Sb, Se (ausgezogene Kurve) und Sb, Te finden sich in der nebenstehenden Figur. Die Schmelzpunkte der Verbindungen Sb_2Se_3 und Sb_2Te_3 bilden Maxima in den Kurvenzügen.



Figur 3.

Das **Antimonsulfat** entsteht, wenn man das Metall oder das Oxyd in konzentrierter Schwefelsäure auflöst. Beim Abkühlen kristallisiert es in langen seidenglänzenden Nadeln aus der Lösung heraus, es wird auf Ton abgesaugt und durch Waschen mit Xylol von der anhaftenden Schwefelsäure befreit. Das Salz hat die Dichte 3,6246 und ist sehr hygroskopisch (Schultz-Sellack, Metzl). Durch Wasseraufnahme bildet sich ein Hydrat von der Zusammensetzung $Sb_2(SO_4)_3 \cdot 2{,}5H_2O$, welches durch weitere Einwirkung von Wasser hydrolytisch gespalten wird. Beim Erhitzen gibt das Sulfat Schwefeltrioxyd ab und es hinterbleibt ein Rückstand von Antimontrioxyd und Tetroxyd.

Die basischen Sulfate, deren mehrere bekannt sind, erhält man durch Einwirkung von mehr oder minder verdünnter Schwefelsäure auf das neutrale Salz oder durch Einwirkung von heißer Schwefelsäure auf das Oxychlorid.

Formel	Kristallform	Verhalten
$(SbO)_2SO_4$	weiße kristallinische Masse	—
$5Sb_2O_3 . 2SO_3 . 7H_2O$	Kristalle	luftbeständig, erwärmt sich mit Wasser

Komplexe Salze des Antimonsulfats, die als Salze der komplexen Säure $H \cdot [Sb(SO_4)_2]$ anzusehen sind, erhält man beim Auflösen von Alkalisulfaten und Antimonoxyd in konz. Schwefelsäure. Die komplexen Sulfate sind in sehr viel geringerem Maße zersetzlich als das Antimonsulfat selbst (Gutmann, Metzl).

Formel	Kristallform	Dichte D_4
$Na[Sb(SO_4)_2]$	sehr kleine, schuppige Kristalle	3,2298
$K[Sb(SO_4)_2]$	kleine sechsseitige perlmutterglänzende Blättchen	3,3396
$NH_4[Sb(SO_4)_2]$	große, irisierende, fettglänz. Blätter	3,0948

Antimonnitrat entsteht beim Auflösen von Antimonoxyd in kalter rauchender Salpetersäure; es bildet kleine perlglänzende Kristalle. Bei mäßiger Erwärmung liefert es Pentoxyd, bei stärkerer Tetroxyd. Durch Behandeln mit Wasser kann man es allmählich vollständig in Trioxyd überführen (Peligot).

Normales **Antimonacetat**, $Sb(C_2H_3O_2)_3$, gewinnt man beim Erhitzen von 1 Mol Antimontrioxyd mit einem Überschuß (5 Mol) Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Beim Erkalten kommt das Salz als Brei aus der Lösung heraus. Es ist leicht löslich in Essigsäureanhydrid und in Eisessig, etwas in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Äther, Ligroin, Äthyl- und Amylalkohol. Das Triacetat ist sehr empfindlich gegen feuchte Luft, in der Zersetzung erfolgt, dagegen merkwürdigerweise nicht gegen kaltes Wasser. Offenbar bildet sich hier zunächst eine Hülle von Trioxyd, welche die darunter gelegenen Teile gegen weitere Einwirkung schützt (Jordis und Meyer).

Antimonphosphid, SbP. Durch Einwirkung von Phosphor auf geschmolzenes Antimon entsteht ein weißes, metallglänzendes Antimonphosphid, welches spröde ist und feinkörnigen Bruch zeigt (vgl. Graham-Otto). Eine ähnliche Verbindung entsteht beim Zusammenschmelzen des Antimons mit phosphoriger Säure und Kohle.

Auch ein amorphes Phosphid läßt sich erhalten, wenn man Phosphor und Antimontribromid in Schwefelkohlenstofflösung aufeinander einwirken läßt. Das Einwirkungsprodukt ist ein roter, in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslicher Stoff von roter Farbe (Landgrebe).

Antimonarsenid. Ein Antimonarsenid kommt natürlich unter dem Namen Allemontit als Mineral vor. Seine Zusammensetzung enspricht der Formel SbAs.

Antimon und Arsen lassen sich in jedem beliebigen Verhältnis miteinander mischen. Man erhält so Legierungen, welche sich im allgemeinen wie die Legierungen von Antimon und Zinn verhalten. Es sind harte, spröde Massen, welche leichter schmelzen als ihre Komponenten und aus denen bei

hohen Temperaturen namentlich im Wasserstoffstrome das Arsen leicht zu verflüchtigen ist. Eine besondere Verbindung stellt wahrscheinlich das kristallinische Sb_2As dar, welches das spez. Gew. 6,46 besitzt (Descamps).

Komplexsalze von Sb^{III} mit organischen Säuren.

Sehr groß ist die Zahl der komplexen organischen Antimonsalze. Am bekanntesten sind die der Weinsäure, vor allem der Brechweinstein $2C_4H_4O_6 \cdot SbOK \cdot 3H_2O$, welcher ensteht, wenn man Antimonoxyd mit Wasser und saurem Kaliumtartrat kocht. Daß ihm die angegebene polymere Formel zukommt, ist von Kahlenberg nachgewiesen worden.

Ganz ähnliche Produkte bilden sich auch mit anderen Oxysäuren, z. B. mit Milchsäure; das Antimonylkaliumlaktat ist ein völliges Analogon des weinsauren Salzes. Das glykolsaure Salz hat die Zusammensetzung

$$O\left\langle\begin{matrix}CH_2-CO_2\\CH_2-CO_2\end{matrix}\right\rangle OSbOK,$$

ist also ein Anhydrosalz (Jordis und Meyer).

Alle diese Salze der organischen Oxysäuren besitzen eine im Vergleich mit den übrigen Antimonsalzen sehr geringe Empfindlichkeit gegen Wasser. Sie unterliegen der Hydrolyse in sehr viel geringerem Maße als die normalen Stibiosalze. In ihnen ist eben das Antimon nur in sehr geringem Maße als Ion abspaltbar, es ist Bestandteil des sehr widerstandsfähigen Anions. Kleine Mengen von Stibioionen sind aber in der Lösung vorhanden, denn durch Schwefelwasserstoff ist das Antimon aus den komplexen Salzlösungen als Sulfür ausfällbar (vgl. hierzu Jordis und Meyer).

Jordis sieht in diesen Salzen der Oxysäuren nichts anderes als basische Salze derselben mit einer sehr geringen Neigung, Antimonionen abzudissoziieren, und er sucht aus der geringen Dissoziation die große Widerstandsfähigkeit der Salze gegen Wasser zu erklären. Er ist der Meinung, daß zwischen diesen komplexen Salzen und den basischen Stibiosalzen ein prinzipieller Unterschied nicht bestehe.

Von komplexen Salzen aus der Reihe der zweibasischen Säuren sind noch die Oxalate (Rosenheim und Bierbrauer) zu erwähnen. Sie gehören offenbar verschiedenen Gruppen an, wie die Tabelle zeigt.

Komplexe Antimonoxalate.

Formel	Kristallform
$NaSb(C_2O_4)_2 \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$	große monokline Prismen
$KSb(C_2O_4)_2 \cdot H_2O$	verwachsene Kristallnadeln
$NH_4Sb(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$	schöne prismatische Kristalle
$K_3Sb(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$	sternförmig gruppierte Nadeln
$Na_3Sb(C_2O_4)_3 \cdot 5H_2O$	kleine rhombische Kristalle
$(NH_4)_3Sb(C_2O_4)_3 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$	glänzend weiße verfilzte Nadeln
$K_{10}Sb_2(C_2O_4)_{11} \cdot 28H_2O$	monokline Prismen
$K_{10}Sb_2(C_2O_4)_{11} \cdot 7H_2O$	" "

Verbindungen des vierwertigen Antimons.

Die Zahl der Verbindungen, welche sich von dem vierwertigen Antimon ableiten, ist sehr klein; man kennt außer dem Tetroxyd und einem Hydrat, welches sich von ihm ableitet, nur eine Reihe von komplexen Halogensalzen,

welche Analoga zu den Salzen der Platini- und Stannichlorwasserstoffsäure sind und die Zusammensetzung M_2SbX_6 besitzen, wo M ein einwertiges Metall, X ein Halogen bedeutet. Man kann sie sich entstanden denken durch Anlagerung von Halogenalkalisalzen an Antimontetrahalogenide.

Komplexe Halogenosalze des vierwertigen Antimons. Abkömmlinge des Antimontetrachlorids und Tetrabromids sind erst seit kurzer Zeit bekannt (Weinland und Feige, Weinland und Schmid). Die freien Tetrahalogenverbindungen hat man bis jetzt noch nicht isolieren können, wohl aber kennt man sie in Lösung.

Ein Antimontetrasulfid wird von Bosch beschrieben, ist aber noch nicht ganz sicher gestellt.

Antimontetrachlorid entsteht, wenn man zu einer salzsauren Lösung von Antimontrichlorid eine äquimolekulare Menge von Antimonpentachlorid setzt. Die Bildung des Tetrachlorids macht sich bemerkbar durch das Auftreten einer dunklen braunen Färbung, wie sie weder das Tri- noch das Pentachlorid besitzt. Die Intensität dieser Färbung steigt mit der Konzentration der Salzsäure einerseits, mit der Erhöhung der Temperatur andererseits und nimmt wieder ab beim Abkühlen. Darnach haben wir es mit Gleichgewichtszuständen zwischen Tetrachlorid mit Tri- und Pentachlorid zu tun, die sich durch die Gleichung

$$SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftarrows 2SbCl_4$$

zum Ausdruck bringen lassen. Da sich das Tetrachlorid mit steigender Temperatur vermehrt, so verläuft seine Bildung aus den beiden anderen Chloriden unter Wärmeabsorption.

Fügt man zu dieser Lösung in der Wärme ein Alkalichlorid, so scheiden sich, falls die Löslichkeitsverhältnisse es gestatten, dunkelviolett gefärbte oktaedrische Kristalle der komplexen Alkalisalze ab. Sie leiten sich von der Antimontetrachloridchlorwasserstoffsäure H_2SbCl_6 ab. Am leichtesten zu erhalten ist, als die schwerst lösliche der Verbindungen, das Cäsiumsalz Cs_2SbCl_4 (Setterberg) und das Rubidiumsalz Rb_2SbCl_4 (Weinland und Schmid).

Die Salze des Kaliums und Ammoniums haben auf diese Weise im reinen Zustande wegen ihrer größeren Löslichkeit nicht gewonnen werden können, wohl aber hat man isomorphe Mischungen derselben mit K_2PtCl_6 und $(NH_4)_2PtCl_6$ sowie mit K_2SnCl_6 resp. $(NH_4)_2SnCl_6$ erhalten. Diese isomorphen regulär kristallisierenden Mischungen sind je nach ihrem Gehalte an der Antimonverbindung mehr oder minder dunkel gefärbt. Die Fähigkeit zur Bildung solcher isomorpher Mischungen mit Salzen anderer vierwertiger Elemente spricht dafür, daß auch das Antimon in ihnen im vierwertigen Zustande enthalten ist.

Weiter sind eine Reihe von Doppelverbindungen der Chlorosalze des vierwertigen Antimons mit solchen des dreiwertigen Antimons bekannt, z. B.

$Rb_2SbCl_6 \cdot 2R_3SbCl_6$, braune, glänzende, durchsichtige, sechsseitige Blättchen;

$(NH_4)_2SbCl_6 \cdot (NH_4)_3SbCl_6$, braune, glänzende, sechsseitige Blättchen;

$[(C_5H_5N)_2H_2SbCl_6] \cdot [(C_5H_5N)_3H_3SbCl_6]$, schwarzbraunes, kristallinisches Pulver.

Das Antimontetrabromid-Rubidiumbromid erhielten Weinland und Feige durch Zusatz von Rubidiumbromid zu einer mit viel Brom versetzten Lösung von Antimontribromid in konz. Bromwasserstoffsäure. Es kristallisiert in kleinen sechsseitigen Täfelchen und ist wie die analoge Chlorverbindung tief violett, nahezu schwarz gefärbt.

beständige komplexe Salze, welche sich von der Metafluorantimonsäure $H(SbF_6)$ ableiten (Marignac). (Siehe Tabelle.)

Formel	Kristallform	Löslichkeit	Bemerkungen
$KSbF_6$	dünne rhomb. Tafeln	sehr leicht lösl.	luftbeständig
$KSbF_6 . KF . 2H_2O$	monoklin	„ „ „	Schmelzpunkt 90°
$NaSbF_6$	Würfel, dopp. brechend	„ „ „	trocken, beständig
NH_4SbF_6	kleine Nadeln	„ „ „	zerfließlich
$NH_4SbF_6 . NH_4F . \frac{1}{2}H_2O$	gerade rhomb. Prismen	„ „ „	etwas zerfließlich
$CsSb_3F_5OH$ (Wells und Metzger)	durchsichtige Nadeln	—	—

Mit dem Antimontrifluorid bildet das Pentafluorid zwei Mischverbindungen $SbF_5 \cdot 2SbF_3$ und $SbF_5 \cdot 5SbF_3$. Die Mischung erfolgt unter Wärmeentwicklung (Ruff und Plato).

$SbF_5 \cdot 2SbF_3$ entsteht aus den Komponenten unter Kontraktion. Die Masse ist farblos, durchscheinend kristallinisch, hygroskopisch, in Wasser ohne Rückstand löslich. Der Siedepunkt liegt bei 390°, die Dichte hat bei 21° den Wert 4,188, das Molekularvolumen 136. Der Dampf der Verbindung ist, wie die Dampfdichtebestimmung bei 444° ergab, in seine Komponenten gespalten, das gefundene Molekulargewicht beträgt 182 bis 192, während das der Formel entsprechende 570 sein würde.

$SbF_5 \cdot 5SbF_3$ entsteht bei einem Überschuß von Trifluorid und bildet klare durchscheinende Kristallmassen. Der Siedepunkt liegt bei 384°.

Antimonpentachlorid. Wenn man in eine Chloratmosphäre sehr fein gepulvertes Antimonmetall schüttet, so verbrennt es unter Feuererscheinung zu Pentachlorid. Diese Verbindung ist bereits im Jahre 1835 von H. Rose entdeckt worden. Man stellt sie am besten dar, indem man in das Trichlorid Chlor einleitet.

Das Antimonpentachlorid ist eine im reinen Zustande farblose, unter gewöhnlichen Verhältnissen aber meist gelblich gefärbte Flüssigkeit von unangenehmem Geruche, welche an feuchter Luft stark raucht. Ihr spezifisches Gewicht bei 20° ist 2,346, die Molekularrefraktion für die rote Wasserstofflinie α hat den Wert 74,61 (n-Formel) (Haagen).

Bei tiefen Temperaturen geht das Pentachlorid in den festen Zustand über, es bilden sich nadelförmige Kristalle, welche bei —6° wieder schmelzen (Kammerer).

Das Sieden unter Atmosphärendruck beginnt bei 140°. Dabei tritt genau wie beim Phosphorpentachlorid Dissoziation in Chlor und Trichlorid ein. Bei einem Druck von 22 mm siedet die Flüssigkeit bei 79°, unter 14 mm bei 68°. Bei diesen Temperaturen destilliert sie ohne nachweisbare Zersetzung (Anschütz und Evans).

Die Anfänge der Dissoziation des flüssigen Pentachlorids pflegen sich bei 140° bis 150° bemerkbar zu machen, lebhaft wird die Chlorabspaltung bei 180 bis 190°. Arbeitet man aber unter stark vermindertem Druck, so ist selbst bei 218° noch keine Spaltung nachzuweisen, denn die Dampfdichte ist nur wenig kleiner als die theoretische. Es wurde 10,02 beobachtet anstatt des normalen Wertes 10,33 (Nothomb). Diese auffällige Erscheinung ist wohl dadurch zu erklären, daß in dem verdünnten Dampfe der Spaltungsvorgang sehr viel längere Zeit erfordert als im konzentrierteren, so daß bei dem schnellen Arbeiten, wie es die Meyersche Dampfdichtebestimmungsmethode erfordert, die Dissoziation erst sehr kleine Beträge hat annehmen können.

Das flüssige Antimonpentachlorid besitzt die Dielektrizitätskonstante 3,78

Durch noch mehr Säure fällt ein weißes, in Wasser unlösliches Hydrat aus, welches die Zusammensetzung $H_2Sb_2O_5$ besitzen soll.

Die Lösung des Kaliumsalzes verhält sich wie ein Gemisch von Antimonit und Antimonat.

Ein **Antimontetrasulfid**, Sb_2S_4, welches sich von den Sulfiden Sb_2S_3 und Sb_2S_5 durch seine blaßrote Farbe unterscheidet, soll ebenfalls existieren (**Bosch**).

Verbindungen des fünfwertigen Antimons.

Die Verbindungen des fünfwertigen Antimons sind zahlreich. Die Fähigkeit, $Sb^{·····}$ in wäßrigen Lösungen, Kationen zu bilden, ist nicht mehr in wirklichem Maße vorhanden, dagegen gibt es viele antimonhaltige komplexe Anionen, vor allen Dingen eine sehr große Zahl von Chlorverbindungen. Auch die Antimonationen SbO_4''' sind hier zu nennen, welche den Ionen der Phosphorsäure ähneln. Die Antimonsäure ist wesentlich stärker als die antimonige Säure, deren Salze von Wasser viel weitergehend hydrolytisch gespalten werden.

Wasserlösliche komplexe Sulfoverbindungen gibt es genau so wie beim dreiwertigen Antimon. Sie entstehen analog diesen durch Einwirkung von Alkalisulfiden auf Antimonpentasulfid.

In saurer Lösung haben die Verbindungen des fünfwertigen Antimons starke Neigung, in den dreiwertigen Zustand überzugehen, sie sind kräftige Oxydationsmittel, die z. B. imstande sind, Jodionen zu entladen.

Antimonpentafluorid. Das Antimonpentafluorid entsteht, wie bereits Berzelius nachgewiesen hat, durch Auflösen von Antimonsäure in Flußsäure. Nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur hinterbleibt eine amorphe zähe Masse, die aber H_2O konstitutionell gebunden enthält.

Nach Ruff und Plato kann man das Pentafluorid im reinen Zustande gewinnen, wenn man das Pentachlorid drei Tage lang bei 25—30° mit wasserfreiem Fluorwasserstoff am Rückflußkühler kocht und das Produkt dann der Destillation unterwirft. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung

$$SbCl_5 + 5HF = SbF_5 + 5HCl.$$

Das Antimonpentafluorid bildet eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt. Die Dichte der flüssigen Masse beträgt bei 22,7° 2,993, das Molekularvolumen also 72. Der Siedepunkt liegt bei 149—150°.

In Wasser löst sich das Pentafluorid unter heftigem Zischen klar auf. An feuchter Luft bildet sich aus der wasserfreien Substanz das Hydrat $SbF_5 \cdot 2H_2O$. Mit NH_3 entsteht eine weiße hygroskopische Verbindung $(SbF_4)_2(NH_3)_3$, im Wasser mit schwach saurer Reaktion ziemlich unzersetzt löslich.

In der wäßrigen Lösung sind Antimonionen nur in ganz geringer Zahl enthalten, denn die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf den gelösten Stoff ist eine außerordentlich langsame. Ebenso langsam erfolgt die Umsetzung mit Alkalien und Alkalicarbonaten zu Antimonaten und mit Jodiden zu freiem Jod. Das Ion der in der Lösung enthaltenen komplexen Säure ist offenbar sehr viel beständiger als das der entsprechenden Chlorverbindungen, wie man das bei komplexen Fluorverbindungen häufig sieht.

Mit Brom und Jod bilden sich schwach exotherm eine wachsähnliche durch Fraktionierung oder H_2O wieder spaltbare lockere Verbindung, wahrscheinlich SbF_5Br resp. SbF_5J. Letztere schmilzt bei 80°. Analog entsteht und verhält sich SbF_5S, Schmelzpunkt ca. 230°.

Wie das Trifluorid bildet auch das Pentafluorid mit Alkalifluoriden recht

Addierte Verbindung	Formel des Produkts	Eigenschaften	Beobachter
Zimtsäure . . .	$(SbCl_5)_2 . (C_9H_8O_2)_3$	orangegelbe Kristalle	Rosenheim u. Levy
Zimtsäureester . .	$(SbCl_5)_2(C_{11}H_{12}O_2)_3$	gelbe Nadeln	" "
Oxalsäure	$(SbCl_5)_2(COOH)_2$	—	Rosenheim u. Loewenstamm
Bernsteinsäure . .	$(SbCl_5)_2(CH_2 . . COOH)_2$	—	Rosenheim u. Loewenstamm
Phtalsäureanhydrid	$(SbCl_5)_2 3(C_6H_4 . C_2O_3)$	weiße Krusten	Rosenheim u. Stellmann
Acetessigester . .	$(SbCl_5)_2(C_6H_{10}O_3)$	—	Rosenheim u. Loewenstamm

Für die Anzahl der Moleküle Antimonpentachlorid, welche mit einem Säuremolekül in Verbindung treten, ist die Zahl der CO-Gruppen maßgebend, wie man das am besten am Acetessigester sehen kann.

Aus den Additionsverbindungen der zweibasischen Säuren und der Oxysäuren wird beim Erwärmen Chlorwasserstoff abgespalten und man erhält Produkte, in denen ein Wasserstoffatom durch den Rest $SbCl_4$ vertreten ist. Beispiele für solche Verbindungen sind die Abkömmlinge der Oxalsäure (Anschütz und Evans) $(COOSbCl_4)_2$, des Oxalsäuredimethylesters $(CO_2CH_2 \cdot \cdot SbCl_4)_2$, der Phtalsäure $C_6H_4(COO \cdot SbCl_4)_2$, der Tetrachlorantimonsalizylsäure $C_6H_4\langle{}^{COOH}_{OSbCl_4}$, welche charakteristische Salze bildet und weiter Chlorwasserstoff unter Bildung einer Trichlorantimonsalizylsäure $C_6H_4\langle{}^{O}_{COO}\rangle SbCl_3$ abzuspalten vermag. In diese Reihe gehört auch die Bistetrachlorantimonweinsäure $(CH \cdot OSbCl_4 \cdot COOH)_2$ (Rosenheim und Loewenstamm).

Durch Anlagerung von Metallchloriden an das Antimonpentachlorid entstehen komplexe Salze vom Typus $MSbCl_6$, welche sich als Salze einer Säure $HSbCl_6$, welche von Weinland und Schmid als Metachlorantimonsäure bezeichnet wird, wegen ihrer nahen formalen Beziehung zur Metaantimonsäure $HSbO_3$.

Die Säure entsteht beim Einleiten von Chlor in eine stark salzsaure Lösung von Antimontrichlorid bis zum Hellwerden. Beim Eindampfen, welches unter stetiger Zuleitung von Chlorwasserstoffgas vorgenommen werden muß, scheiden sich hygroskopische, grüngelbe Kristalle von der Zusammensetzung $HSbCl_6 \cdot 4^1/_2H_2O$ ab, welche sich in Wasser, Alkohol und Eisessig leicht lösen. Die wäßrige Lösung enthält, wie die Verminderung des Gefrierpunktes ergab, zwei Ionen, nämlich $H^\cdot$ und $SbCl_6'$. Das Chlor ist nicht in Form freier Ionen vorhanden, denn es dauert geraume Zeit, bis das Chlor durch Silbernitrat gefällt ist.

Beim längeren Stehen zersetzt sich die wäßrige Lösung und es scheidet sich aus ihr Antimonsäure ab.

Von den Salzen dieser Säure ist am längsten das von Setterberg entdeckte Caesiumsalz $CsSbCl_6$ bekannt. Weinland und Feige erhielten die Metachlorantimoniate, indem sie die Lösung der Metallchloride in wenig verdünnter Salzsäure zum Antimonpentachlorid fügten und die Mischung mit Chlorgas sättigten. Beim Stehen über Schwefelsäure kristallisieren hygro-

skopische, grünlichgelb gefärbte Salze aus. Diese Salze zerfallen in wäßriger Lösung unter Abscheidung von Antimonsäure. Es tritt in Lösung sehr bald Substitution des Chlors durch Hydroxyd bezw. Sauerstoff, indem Anhydrierung erfolgt, ein.

Die Addition von Metallchloriden an das Antimonpentachlorid liefert unter gewissen Umständen Salze von etwas anderem Typus. So entsteht mit Magnesiumchlorid eine schön kristallisierende Verbindung $MgSbCl_7 \cdot 9H_2O$, Ferri- und Chromichlorid liefern die komplexen Salze $FeSbCl_8 \cdot 8H_2O$ bezw. $CrSbCl_8 \cdot 10H_2O$. Wenn die Salze vom Typus $MSbCl_6$ den Metaantimonaten $MSbO_3$ entsprechen, so sind die vom Typus M_2SbCl_7 als Analoga zu den Pyroantimonaten $M_4Sb_2O_7$, die vom Typus M_3SbCl_8 als Analoga der Orthoantimonate M_3SbO_4 zu betrachten. Man kann sie als Pyro- und Orthochlorantimonate bezeichnen.

Chlorantimonate.

Formel	Eigenschaften	Beobachter
$KSbCl_6 \cdot H_2O$	sechsseitige Platten, hygrosk.	Weinland u. Feige
$NH_4SbCl_6 \cdot H_2O$ . . .	isomorph dem K-Salz	" "
$RbSbCl_6$	unregelm. sechsseit. Täfelchen	" "
$CsSbCl_6$		Setterberg
$LiSbCl_6 \cdot 4H_2O$ . . .	rechtwinkl. vierseit. Tafeln	Weinland u. Feige
$Be(SbCl_6)_2 \cdot 10H_2O$ . .	kleine, hygroskop. Nadeln	" "
$Ca(SbCl_6)_2 \cdot 9H_2O$ . .	sehr lange hygrosk. Nadeln	" "
$MgSbCl_7 \cdot 9H_2O$ . . .	taflige hygroskop. Kristalle	" "
$Al(SbCl_6)_3 \cdot 15H_2O$ . .	hygroskop. Nadeln	" "
$Cr(SbCl_6)_3 \cdot 13H_2O$ . .	flache hygroskop. Nadeln	" "
$CrSbCl_8 \cdot 10H_2O$ . . .	grüne hygroskop. Blättchen	" "
$FeSbCl_8 \cdot 8H_2O$ . . .	gelbe vierseitige Tafeln mit aufgesetzter Pyramide, zerfließlich, aus HCl kristallisierbar	" "
$AgSbCl_6 \cdot 2NH_3$ . . .	goldgelb, sechsseitige mikroskopische Täfelchen	Weinland u. Schmid
$Ca(SbCl_6)_2 \cdot 5NH_3$ . .	himmelblauglänzende Prismen	" "
$Cd(SbCl_6)_2 \cdot 7NH_3$ . .	gelblichw. krist. Niederschl.	" "
$Zn(SbCl_6)_2 \cdot 4NH_3$ . .	mikroskop. weiße Prismen	" "
$Ni(SbCl_6)_2 \cdot 6NH_3$ . .	hellgrüne mikrosk. Prismen	" "
$AgSbCl_6 \cdot 2$ Pyridin . .	goldgelb, mikroskop. Pulver	" "
$Cu(SbCl_6)_2 \cdot 5$ Pyridin .	ultramarinblaue mikroskop. Prismen	" "
$NH_4SbCl_6 \cdot NH_3$ . . .	weiße mikrosk. vierseitige Doppelpyramiden	" "
$(C_5H_6N)SbCl_6 \cdot$ Pyridin	weiße mikrosk. Nadeln	" "
$(C_5H_6N)SbCl_6$	farblose Nadeln	" "
$(C_9H_8N)SbCl_6$ (Chinolinsalz)	schwefelgelbe Nadeln	" "
$(C_9H_8N)SbCl_6 \cdot (C_9H_7N)$	weiße Nadeln	" "
$(C_5H_6N)_3Sb_2Cl_{13}$ . . .	farblose Nadeln	Rosenheim u. Stellmann
$(C_5H_6N)_2SbCl_7 \cdot H_2O$.	perlmutterglänz. Blättchen	Weinland u. Schmid

Formel	Eigenschaften	Beobachter
Salze mit Oxoniumbasen.		
$HSbCl_6 \cdot (C_{17}H_{14}O)$ (Dibenzalaceton) . .	—	Rosenheim u. Levy
$HSbCl_6 \cdot C_{17}H_{14}O)$ (Cinnamylidenacetophenon)	schwarzviolettes Pulver	" "
$HSbCl_6 \cdot (C_{19}H_{16}O)$ (Cinnamylidenbenzalaceton	schwarzes Pulver	" "

Bringt man das Antimonpentachlorid mit kleinen Mengen eiskalten Wassers zusammmen, so erhält man genau wie beim Zinntetrachlorid kristallisierte Additionsprodukte. Es existieren zwei solche Hydrate, eins mit einem, ein anderes mit vier Molekülen Wasser, $SbCl_5 \cdot H_2O$ und $SbCl_5 \cdot 4H_2O$ (Anschütz und Evans, Engel). Das letztere addiert Chlorwasserstoff und gibt bei der Kristallisation aus Wasser eine Verbindung von der Zusammensetzung $SbCl_5 \cdot 5HCl \cdot 10H_2O$.

Formel	Kristallform	Löslichkeit	Verhalten an feuchter Luft	Schmelzp.
$SbCl_5 . H_2O$	Nadeln breitfederförmig	lösl. in $CHCl_3$	zerfließlich	37–92°
$SbCl_5 . 4H_2O$	rhomb. Säulen	unl. in $CHCl_3$	"	
$SbCl_5 . 5HCl . 10H_2O$	krist.	lösl. in Wasser	beständig	

Bei Zusatz größerer Wassermengen tritt Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung von Antimonsäure ein.

Antimonpentabromid. Das Antimonpentabromid hat bis jetzt in reinem Zustande nicht dargestellt werden können, wohl aber kennt man eine Reihe von Additionsverbindungen desselben mit Metallbromiden, welche den Metachlorantimoniaten in allen Stücken entsprechen (Rosenheim und Stellmann, Weinland und Feige).

Die Metabromantimonate bilden sich, wenn man mit Antimontribromid in möglichst wenig rauchender Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,49) löst und in ähnlicher Weise wie bei den Chloriden, eine Lösung der Bromide in Bromwasserstoffsäure hinzusetzt, Brom im Überschuß zugibt und über Schwefelsäure kristallisieren läßt.

Die diesen Salzen entsprechende Metabromantimonsäure läßt sich leicht erhalten, wenn man überschüssiges Brom zu der Auflösung von Antimontribromid in Bromwasserstoffsäure gibt. Sie hat die Zusammensetzung $HSbBr_6 \cdot 3H_2O$ (Weinland und Feige).

Die Säure und die Salze sind schwarz gefärbt, in dünner Schicht erscheinen sie tief dunkelrot, sie kristallisieren sehr gut, sind aber viel weniger beständig als die Chloride. Sie spalten leicht Brom ab, und es hinterbleiben Salze des Tribromids. Von Wasser werden sie genau im gleichen Sinne zersetzt wie die Chloride.

Es sind die folgenden Verbindungen dargestellt worden:

Formel	Kristallform	Beobachter
$HSbBr_6 \cdot H_2O$	unregelmäßige sechsseitige schwarze Tafeln	Weinland u. Feige
$KSbBr_6 \cdot H_2O$	dicke, unregelmäßige sechsseitige schwarze Tafeln	" "
$NH_4SbBr \cdot H_2O$ . . .	dicke, unregelmäßige sechsseitige schwarze Tafeln	" "
$2CsSbBr_6 \cdot CsBr_6 \cdot 2H_2O$	schwarzes mikrokrist. Pulver	" "
$LiSbBr_6 \cdot 4H_2O$ . . .	schwarze rechtwinkl. vierseitige Tafeln, hygroskopisch	" "
$3SbBr_5 \cdot 2BeBr_2 \cdot 18H_2O$	schwarze glänzende Prismen	" "
$5SbBr_5 \cdot 2AlBr_3 \cdot 24H_2O$	schwarze, glänzende, dicke Prismen	" "
$Fe(SbBr_6)_3 \cdot 14H_2O$ . .	unregelm. sechsseit. Tafeln	" "
$Ni(SbBr_6)_2 \cdot 12H_2O$ . .	schöne, glänzende, unregelmäßig sechsseitige Tafeln	" "
$H_2SbBr_7 \cdot 2C_5H_5N$ (Pyridin)	schwarze Kristallblättchen	Rosenheim u. Stellmann

Antimonpentajodid (Pendelton). Das Pentajodid soll entstehen, wenn man Antimon mit einem Überschuß von Jod im zugeschmolzenen Rohre auf Temperaturen nicht über 130° erhitzt. Den nicht verbundenen Anteil des Jods sublimiert man bei möglichst niedriger Temperatur in den durch Eiswasser abgekühlten leeren Teil des Rohres.

Das Reaktionsprodukt ist eine dunkelbraune Masse, welche bei 78 bis 79° schmilzt. Bei höheren Temperaturen zerfällt sie in Trijodid und Jod.

Es ist aber nicht ganz sicher, ob es sich hier um eine wirkliche chemische Verbindung oder nur um ein Gemisch handelt.

Antimonpentaoxyd. Bei der Oxydation von Antimonmetall durch Salpetersäure entsteht das Pentoxyd. Es ist indes notwendig, das Abdampfen mit Salpetersäure zu wiederholen, die Oxydation bleibt sonst unvollständig. Nach dem vorsichtigen Verdampfen der überschüssigen Säure hinterbleibt dann das Pentoxyd.

Auch auf trockenem Wege durch vorsichtiges Erhitzen von Antimonmetall mit Quecksilberoxyd ist es erhalten worden.

Die Entwässerung der Antimonsäure bei Temperaturen unter 300° liefert die gleiche Verbindung.

Das Antimonpentoxyd ist ein gelbliches Pulver, das sich wie die niedrigeren Oxyde beim Erhitzen dunkler färbt. Sein spezifisches Gewicht ist 5,6. Es schmilzt nicht und besitzt keinen Geschmack.

In Wasser löst es sich nicht, rötet aber blaues Lackmuspapier. Dagegen löst es sich in Salzsäure.

Bei höheren Temperaturen zerfällt es in Sauerstoff und Tetroxyd, besitzt also eine Sauerstofftension, welche höher ist als die der anderen Oxyde und höher als der Sauerstoffpartialdruck der Luft. Die Zersetzungsgeschwindigkeit wird bei 440° schon sehr deutlich.

Glüht man das Oxyd in einem Chlorstrome, so geht Sauerstoff weg, es bildet sich zunächst das niedrigste der Oxyde neben Antimonchlorür, schließlich wird wahrscheinlich auch dieses in Antimonchlorür übergeführt und der Sauerstoff ausgetrieben. Entfernt man die Reaktionsprodukte nicht, so wird

sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Trioxyd, Chlor, Sauerstoff und Antimonchlorürdampf ausbilden.

Die Reaktion mit Schwefel liefert ebenfalls das niedrigste der Oxyde und außerdem Schwefeldioxyd. Ist Schwefel im Überschuß vorhanden, so geht schließlich das Trioxyd in das Sulfür über.

Die Umsetzung mit Phosphorchlorür bei 160° ist noch zu erwähnen, welche Antimontrichlorid und Phosphorpentoxyd liefert.

Mit Kaliumhydrosulfid geht das Antimonpentoxyd in Lösung unter Bildung von Kaliumsulfantimoniat; Kaliumhydroxyd dagegen nimmt nur sehr wenig auf.

Das Pentoxyd ist leicht daran zu erkennen, daß seine Lösung in Salzsäure aus Jodkalium Jod frei macht. (Weiteres siehe bei den Antimoniaten.)

Antimonsäuren. Von dem Antimonpentoxyd leiten sich in ähnlicher Weise wie von dem Phosphorpentoxyd drei Hydrate ab, welche Säurecharakter tragen, die Verbindungen H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$ und $HSbO_3$, welche als Ortho-, Pyro- und Metaantimonsäure bezeichnet werden. Man kennt Salze dieser Säuren in großer Zahl, auch andere Derivate Säurechlorid, -bromid etc. scheinen zu existieren. Dagegen sind Ester unbekannt.

Die Antimonsäuren lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen. Man kann entweder vom Kaliumantimoniat ausgehen (Geuther), welches man durch Salpetersäure zerlegt oder vom Pentachlorid (Daubrawa), welches durch die Einwirkung von Wasser in die Hydrate übergeht.

Eine bequeme Darstellungsmethode ist die folgende (Senderens).

Antimontrichlorid wird durch das doppelte Volumen von Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) oxydiert. Es bildet sich eine rote klare Flüssigkeit. Auf Zusatz kleiner Wassermengen scheidet sich ein Hydrat aus derselben aus, welches die Zusammensetzung $2\,H_3SbO_4 \cdot 3\,H_2O$ besitzt.

Dieses Hydrat ist ein weißes Pulver, welches im frisch gefällten Zustande, nach Entfernung der letzten Säurespuren, die Eigenschaft besitzt, sich in Wasser aufzulösen. Die Reaktion der Lösung ist sauer. Wenn das Hydrat einige Zeit gestanden hat, so geht ihm die Löslichkeit verloren. Es handelt sich hier um eine Pseudolösung oder eine kolloidale Lösung, denn die Flüssigkeit trübt sich nach einiger Zeit von selbst und auf Zusatz kleiner Mengen einer Mineralsäure erfolgt die Abscheidung des Niederschlags sofort. Die Löslichkeit ist übrigens nicht unbeträchtlich, sie beträgt pro Liter 22 g (als Sb_2O_5 berechnet). Nach mehrstündigem Stehen bleiben nur noch 3 g gelöst.

Der Niederschlag, welcher sich beim längeren Stehen bildet, ist wasserärmer als der ursprünglich gelöste Stoff. Er hat die Zusammensetzung $2\,H_3SbO_4 \cdot H_2O$. Zwischenstufen gibt es ebenfalls.

Beim Stehen über Schwefelsäure verlieren diese Hydrate Wasser und gehen in Orthoantimonsäure H_5SbO_4 über.

Die **Orthoantimonsäure** (Geuther) ist ein weißes Pulver, welches in Wasser kaum löslich ist, aber, befeuchtet, doch saure Reaktion zeigt. Seine Bildungswärme aus den Elementen Antimon und Sauerstoff und aus Wasser beträgt 228,8 Cal für den Vorgang $Sb_2 + O_5\ 13\,H_2O = 2\,H_3SbO_4$ (Thomsen).

Beim Erwärmen auf 200° verliert sie Wasser, es resultiert Pyroantimonsäure (Fremy) $H_4Sb_2O_7$ und schließlich Metaantimonsäure $HSbO_3$ (Geuther). Die letztere erhält man auch durch Fällen einer Lösung von metaantimonsaurem Kali mit Salpetersäure.

Wesentliche Unterschiede im Verhalten der drei Hydrate sind nicht vorhanden, sie lösen sich in Halogenwasserstoffsäuren und in Kalilauge auf, um so schneller, je wasserreicher das Hydrat ist. Durch Natronlauge kann man eine Auflösung nicht erzielen, weil das entstehende Salz sehr schwer löslich ist.

Man kann die Antimonsäuren daran erkennen, daß ihre Auflösung in Salzsäure aus Jodkalium Jod freimacht.

Die antimonsauren Salze oder Antimonate sind zum größten Teil der Metaantimonsäure zuzuordnen. Sie haben die Zusammensetzung $MSbO_3$ (Beilstein und Bläse, Ebel). Man stellt das Kaliumsalz, welches als Ausgangsmaterial für alle übrigen dient, durch Verpuffen von Antimon oder Antimonoxyd mit Salpeter dar. Es hinterbleibt nach dem Auskochen der gepulverten Masse mit heißem Wasser ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $KSbO_3$.

Dieses löst sich allmählich in heißem Wasser auf, seine Lösung gibt mit den Salzen anderer Metalle schwer lösliche Niederschläge. Dieselben Verbindungen erhält man auch nach Senderens, wenn man die kolloidale Antimonsäurelösung mit Metallacetaten umsetzt (siehe Tabelle).

Von technischer Bedeutung ist das basische Bleiantimoniat; es findet als Malerfarbe unter dem Namen Neapelgelb Verwendung. Es entsteht durch Zusammenschmelzen von Bleinitrat mit Brechweinstein und Kochsalz.

Schmilzt man das oben beschriebene Kaliumsalz mit Kaliumhydroxyd zusammen, so entsteht ein zerfließliches Salz der Pyroantimonsäure; dieses erleidet durch Wasser eine hydrolytische Spaltung in freies Alkali und das Salz $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$, welches sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 40 bis 50° schneller in Wasser löst. Diese Lösung ist ein Reagens auf Natriumionen. Sie treten mit den Anionen $(H_2Sb_2O_7)''$ unter Bildung eines sehr schwer löslichen Niederschlags von Natriumpyroantimoniat $Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6H_2O$ zusammen.

Die Pyroantimonsäure (Knorre und Olschewsky) bildet zwei Reihen von Salzen $M_4Sb_2O_7$ und $M_2H_2Sb_2O_7$. Die Existenz der ersten Reihe wird allerdings von verschiedenen Seiten bezweifelt.

Eigentliche Orthoantimonate scheinen nur vom Aluminium und vom dreiwertigen Eisen zu existieren.

Metantimonate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit
$KSbO_3$	farblos	kristallinisch	löslich in Wasser
$2NaSbO_3 \cdot 7H_2O$	"	oktaedr. Krist.?	fast unlöslich
$LiSbO_3$	"	kristallinisch	löslich in heißem Wasser
$2NH_4SbO_3 \cdot 5H_2O$	"	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Ca(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$	weiß		"
$Ba(SbO_3)_2$	"	kristallinisch	"
$Sr(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$	"	amorph	"
$Ni(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$	moosgrün	"	"
$Co(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$	rosenrot	"	"
$Mn(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$	gelb	"	"
$Zn(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$	weiß	"	"
$Cd(SbO_3)_2 \cdot 6H_2O$	"	"	"
$Hg(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$	gelb	"	"
$Cu(SbO_3)_2 \cdot 5H_2O$	blaugrün	"	"
$Pb(SbO_3)_2 \cdot 9H_2O$	weiß	"	"

sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Trioxyd, Chlor, Sa
Antimonchlorürdampf ausbilden.

Die Reaktion mit Schwefel liefert ebenfalls das niedri
und außerdem Schwefeldioxyd. Ist Schwefel im Überschuß v
schließlich das Trioxyd in das Sulfür über.

Die Umsetzung mit Phosphorchlorür bei 160° ist
welche Antimontrichlorid und Phosphorpentoxyd liefer

Mit Kaliumhydrosulfid geht das Antimonpent
Bildung von Kaliumsulfantimoniat; Kaliumhydroxyd
wenig auf.

Das Pentoxyd ist leicht daran zu erkennen
säure aus Jodkalium Jod frei macht. (Weiteres

Antimonsäuren. Von dem Antimonpe
Weise wie von dem Phosphorpentoxyd drei H
tragen, die Verbindungen H_3SbO_4, H_4Sb_2O
Pyro- und Metaantimonsäure bezeichnet
Säuren in großer Zahl, auch andere
scheinen zu existieren. Dagegen sind

Die Antimonsäuren lassen sich auf
kann entweder vom Kaliumantimon
durch Salpetersäure zerlegt oder
durch die Einwirkung von Wass

Eine bequeme Darstellungsm

Antimontrichlorid wird du
(spez. Gew. 1,4) oxydiert. Es
Zusatz kleiner Wassermenge
welches die Zusammensetzu

Dieses Hydrat ist ein von Meta-
nach Entfernung der le stoff das gleiche
Wasser aufzulösen. Di
einige Zeit gestanden Ausgangsmaterial das reine
sich hier um eine umonat $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$. Eine
Flüssigkeit trübt sic eilen Wasser gießt man in 100 Teile
Mengen einer Mine ein. Es fällt ein Niederschlag, der nach
Die Löslichkeit is en Lösung von Natriumcarbonat, schließlich
(als Sb_2O_5 berec getrocknet wird.
gelöst. ist ein amorpher, dunkelorangeroter Stoff, welcher

Der Nied ngsmittel wie Wasser, Alkohol etc. nicht in Lösung
ärmer als d in. Bei einer Temperatur von 100—110° soll er sich
$2H_3SbO_4 \cdot$ ntigen (Wilm). Beim trocknen Erhitzen auf 220°, beim

Beim Wasser auf 98° und unter der Einwirkung des Sonnenlichts
gehen in Spaltung in Schwefel und Trisulfid statt.

Die Darstellungsweise liefert ein reines Pentasulfid, schon Rammels-
Wasser merkte, daß beim Schütteln des Pentasulfids mit Schwefelkohlenstoff
Bildu Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel in Lösung geht. Es
betr dann später gezeigt, daß die Ausbeute an Pentasulfid, bei der Ein-
s von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure am günstigsten ist, wenn
(Lösung 12 Prozent freie Salzsäure enthält. Dann sind im Niederschlag
Prozent Antimonpentasulfid enthalten (vgl. hierzu Klenker).

...ase erinnern etwas an die bei der Bildung des Arsen-

und Reduktionsmittel verhält sich das Pentasulfid Trisulfid.

...en von Chlorwasserstoff wird es in lösliches ...hen entwickelt sich Schwefelwasserstoff und

...igenschaft, sich in Alkalien, Alkalisulfiden ...niumcarbonat unlöslich zu sein. Es ...ie Löslichkeit in Ammoniak, welche ...folgt.

...hioantimonsäure.)

Die freie Thioantimonsäure ...ige Säure, sie serfällt in ...ngsten Konzentrationen ...sserstoff.

...ierten Salzen, die ...sind. Die Thio- ...in Schwefel- ...allerdings mit ...g von dem rohen ...kali kocht ..., Schwefel und Schwefel- ...dung ist eine ziemlich große, ...usammenschmelzen von Trisulfid ... gebildet wird, sondern Thioantimonat

...antlich von der Orthosäure abzuleiten. ... Salze der Alkalierdmetalle sind mit gelber Farbe ...kristallisieren meist. Die Schwermetallsalze dagegen,

Thioantimonate.

...l	Farbe	Kristallform	Löslichkeit
... $4^1/_2 H_2O$ . . .	farblos oder gelblich	krist.	zerfließlich
... $KSbO_3 \cdot 5 H_2O$	farblos	lange Nadeln	wird durch Wasser zersetzt
...$SbS_4 \cdot 9 H_2O$ (Schlippesches Salz) .	farblos oder gelblich	große, regelmäßige Tetraeder	löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol
...SbS_4 .	gelblich	—	zersetzlich
$(NH_4)_3SbS_4$.	"	kristallisiert nicht	—
Mg- und Sr-Salz . . .	"	sternförm. grupp. Nadeln	unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser
Ca-...$\cdot 6 H_2O$ . . .	orange	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Ba_3(SbS_4)_2$	schwarz	"	"
$Zn_3(SbS_4)_2$	"	"	"
$Fe_3(SbS_4)_2$	"	"	"
$Co_3(SbS_4)_2$	rortbraun	"	"
$Ni_3(SbS_4)_2$	hellorange	"	"
$Mn_3(SbS_4)_2$	dunkelbraun	"	"
$Cd_3(SbS_4)_2$	schwarz	"	"
$Cu_3(SbS_4)_2$	braunschwarz	"	"
$Pb_3(SbS_4)_2$	orange	"	"
Ag_3SbS_4	schwarz	"	
$Hg_3(SbS_4)_2$			
$HgSbS_4$			

Pyroantimonate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit
$K_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6\,H_2O$ . .	farblos	körnig	schwerlöslich in Wasser
$K_4Sb_2O_7$	„	warzige Krist.	zerfließlich
$Na_2H_2Sb_2O_7 \cdot 6\,H_2O$ . .	„	kristallinisch	fast unlöslich
ähnlich Li-, NH_4- und Ca-Salz.			

Auch vom fünfwertigen Antimon leiten sich Oxyhalogenide ab, welche man als Säurehalogenide der Antimonsäure auffassen kann.

Antimonyltrichlorid, $SbOCl_3$. Das Antimonyltrichlorid bildet sich, wenn zu Antimonpentachlorid die berechnete Wassermenge vorsichtig tropfenweise zugesetzt wird (Daubrawa).

Es bildet eine gelbliche kristallinische Masse, welche mit wenig Wasser zu einer dicken sirupösen Flüssigkeit zerfließt. Aus ihr scheiden sich beim Trocknen über Schwefelsäure Nadeln ab. Auch durch Alkohol kann sie gelöst werden.

Außer diesem Oxychlorid kennt man noch zwei Verbindungen $SbOCl_3 \cdot 2\,SbCl_5$, Schmelzpunkt 85° und $2\,SbOCl_3 \cdot SbO_2Cl$, Schmelzpunkt 97,5°.

Anschütz und Evans bestreiten die Existenz eines Oxytrichlorids.

Antimonylfluorid, $SbOF_3$. Man kennt ein komplexes Salz $SbOF_3 \cdot NaF \cdot N_2O$, welches sich beim Erwärmen von feuchtem Natriumantimonhexafluorid $NaSbF_6$ entsteht und in sehr kleinen hygroskopischen hexagonalen Prismen kristallisiert (Marignac).

Antimonpentasulfid. Das Antimonpentasulfid oder wie es früher in den Pharmakopöen genannt wurde, der Goldschwefel, kann nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. Man erhält es z. B. beim Fällen einer wäßrigen, mit Weinsäure versetzten Lösung von Antimonpentachlorid durch Schwefelwasserstoff (Bose). Auch eine feine Suspension von Metaantimonsäure liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff das gleiche Sulfid (Berzelius).

Am besten aber benutzt man (Mohr) als Ausgangsmaterial das reine „Schlippesche Salz", das Natriumthioantimonat $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$. Eine Lösung von 10 Teilen des Salzes in 60 Teilen Wasser gießt man in 100 Teile einer 3—4prozentigen Schwefelsäure ein. Es fällt ein Niederschlag, der nach der Dekantation mit einer verdünnten Lösung von Natriumcarbonat, schließlich mit Wasser gewaschen und getrocknet wird.

Das Antimonpentasulfid ist ein amorpher, dunkelorangeroter Stoff, welcher durch indifferente Lösungsmittel wie Wasser, Alkohol etc. nicht in Lösung gebracht werden kann. Bei einer Temperatur von 100—110° soll er sich unzersetzt verflüchtigen (Wilm). Beim trocknen Erhitzen auf 220°, beim Erwärmen mit Wasser auf 98° und unter der Einwirkung des Sonnenlichts findet jedoch Spaltung in Schwefel und Trisulfid statt.

Keine Darstellungsweise liefert ein reines Pentasulfid, schon Rammelsberg bemerkte, daß beim Schütteln des Pentasulfids mit Schwefelkohlenstoff oder Terpentinöl bei gewöhnlicher Temperatur Schwefel in Lösung geht. Es hat sich dann später gezeigt, daß die Ausbeute an Pentasulfid, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Antimonsäure am günstigsten ist, wenn die Lösung 12 Prozent freie Salzsäure enthält. Dann sind im Niederschlag 40 Prozent Antimonpentasulfid enthalten (vgl. hierzu Klenker).

Die Verhältnisse erinnern etwas an die bei der Bildung des Arsenpentasulfids.

Gegen Oxydations- und Reduktionsmittel verhält sich das Pentasulfid im wesentlichen wie das Trisulfid.

Durch wäßrige Lösungen von Chlorwasserstoff wird es in lösliches Trichlorid übergeführt. Daneben entwickelt sich Schwefelwasserstoff und Schwefel fällt aus.

Mit dem Trisulfid teilt es die Eigenschaft, sich in Alkalien, Alkalisulfiden und -carbonaten aufzulösen, in Ammoniumcarbonat unlöslich zu sein. Es unterscheidet sich aber von ihm durch die Löslichkeit in Ammoniak, welche namentlich beim Erwärmen sehr schnell erfolgt.

(Über die entstehenden Produkte vgl. Thioantimonsäure.)

Thioantimonsäure (Sulfantimonsäure). Die freie Thioantimonsäure ist ebensowenig bekannt als die freie thioantimonige Säure, sie serfällt in Gegenwart von Wasserstoffionen — schon die geringsten Konzentrationen genügen dazu — in Antimonpentasulfid und Schwefelwasserstoff.

Dagegen gibt es eine große Zahl von wohlcharakterisierten Salzen, die zum Teil durch hohes Kristallisationsvermögen ausgezeichnet sind. Die Thioantimonate entstehen durch Auflösen von Antimonpentasulfid in Schwefelalkalien oder auch bei der Einwirkung von Alkalien, dann allerdings mit Antimonaten gemischt. Häufig geht man zu ihrer Bereitung von dem rohen Antimontrisulfid aus, welches man mit Schwefel und Alkali kocht.

Auch durch Zusammenschmelzen von Trisulfid, Schwefel und Schwefelalkali bilden sie sich. Die Tendenz zu ihrer Bildung ist eine ziemlich große, man kann das daran erkennen, daß beim Zusammenschmelzen von Trisulfid mit Alkalicarbonaten nicht Thioantimonit gebildet wird, sondern Thioantimonat neben Antimonmetall entsteht.

Die Thioantimonate sind sämtlich von der Orthosäure abzuleiten.

Die Alkalisalze und die Salze der Alkalierdmetalle sind mit gelber Farbe in Wasser löslich und kristallisieren meist. Die Schwermetallsalze dagegen,

Thioantimonate.

Formel	Farbe	Kristallform	Löslichkeit
$K_3SbS_4 \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$ . . .	farblos oder gelblich	krist.	zerfließlich
$K_3SbS_4 \cdot KSbO_3 \cdot 5H_2O$	farblos	lange Nadeln	wird durch Wasser zersetzt
$Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ . . . (Schlippesches Salz)	farblos oder gelblich	große, regelmäßige Tetraeder	löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol
$(NH_4)_3SbS_4$	gelblich	—	zersetzlich
Ca-, Mg- und Sr-Salz .	"	kristallisiert nicht	—
$Ba_3(SbS_4)_2 \cdot 6H_2O$ . . .	"	sternförm. grupp. Nadeln	unlöslich in Alkohol, löslich in Wasser
$Zn_3(SbS_4)_2$	orange	Niederschlag	unlöslich in Wasser
$Fe_3(SbS_4)_2$	schwarz	"	"
$Co_3(SbS_4)_2$	"	"	"
$Ni_3(SbS_4)_2$	"	"	"
$Mn_3(SbS_4)_2$	rortbraun	"	"
$Cd_3(SbS_4)_2$	hellorange	"	"
$Cu_3(SbS_4)_2$	dunkelbraun	"	"
$Pb_3(SbS_4)_2$	schwarz	"	"
Ag_3SbS_4	braunschwarz	"	"
$Hg_3(SbS_4)_2$	orange	"	,
$HgSbS_4$	schwarz	"	

welche man durch Umsetzung mit den löslichen Salzen im Überschuß erhält, bilden schwerlösliche, amorphe, meist dunkel gefärbte Niederschläge.

Gegen Säuren sind die Thioantimonatlösungen sehr empfindlich, schon Kohlensäure vermag sie unter Abscheidung von Pentasulfid zu zerlegen. Aus diesem Grunde verändern sie sich beim Stehen an der Luft, dabei machen sich außerdem noch Oxydationsvorgänge geltend, welche zur Bildung von Alkalithiosulfaten Veranlassung geben.

Dagegen vertragen die Alkalithioantimonate ein Erhitzen auf hohe Temperaturen, ohne daß irgendeine Änderung erfolgte. Bei den Schwermetallsalzen aber erfolgt unter Schwefelabspaltung Bildung von Thioantimoniten.

Auch durch kochende Alkalien lassen sich die Schwermetallsalze zerlegen, Schwefelmetall bleibt zurück, während Antimon teils als Antimonat, teils als Thioantimonat in Lösung geht.

Antimonsulfotrichlorid. Das Antimonsulfotrichlorid entsteht bei der Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf Antimonpentachlorid. Bei dieser Reaktion entweicht Chlorwasserstoff und es hinterbleibt eine Masse, welche beim Abkühlen weiße, leicht schmelzbare Kristalle bildet. Sie besitzt die Zusammensetzung $SbSCl_3$. Beim Erhitzen zerlegt sie sich in Antimontrichlorid und Schwefel. Der Stoff ist hygroskopisch und zerfällt mit Wasser in Schwefel und Algarotpulver. Beim Behandeln des Sulfochlorids mit Weinsäure erhält man Antimontrisulfid und in Lösung befindet sich dreiwertiges Antimonsalz (Cloëz).

Antimonpentaselenid, Sb_2Se_5. Das Pentaselenid entsteht analog dem Pentasulfid, wenn man eine luftfreie Lösung von Selenoantimonat mit Salzsäure unter Luftabschluß fällt. Es ist braungefärbt und erleidet bei höheren Temperaturen Dissoziation in Triselenid und Selen (Hofacker). In dem Erstarrungsdiagramm Sb—Se ist aber nach Pélabons Untersuchungen keine Andeutung für die Existenz eines Pentaselenids zu sehen (vgl. Legierungen, allg. Bd.).

Selenoantimonsäure. Beim Auflösen des Pentaselenid in Selenalkalisalzen entstehen Salze der Selenoantimonsäure, welche sich mit den Thioantimonaten vollkommen vergleichen lassen (Hofacker).

Zur Darstellung des Natriumsalzes werden 4 Teile trockene Soda mit drei Teilen Selen, sechs Teilen Antimontriselenid und einem Teil Kohle zusammengeschmolzen. Die gepulverte Schmelze wird mit Wasser unter Luftabschluß ausgezogen, die Lösung eingedampft und mit Alkohol versetzt. Das Salz scheidet sich in roten regulären Tetraedern aus, es entspricht in allen Stücken dem Schlippeschen Salze. Es ist mit diesem isomorph und bildet in allen Verhältnissen damit Mischkristalle. Seine Zusammensetzung ist $Na_3SbSe_4 \cdot 9\,H_2O$.

Durch Umsetzung mit Schwermetallsalzen erhält man Selenoantimonate, welche meist dunkle Färbung besitzen.

Auch ein Thioselenoantimonat des Natriums ist dargestellt worden, es entsteht beim Kochen von Schlippeschem Salz mit Selen und hat die Zusammensetzung $Na_3SbS_3Se \cdot 9\,H_2O$.

Antimonlegierungen.

Die metallischen Eigenschaften des Antimons sind so stark ausgeprägt, daß man beim Zusammenschmelzen desselben mit anderen Metallen Produkte erhält, welche den Legierungen von Metallen in allen Stücken entsprechen.

Die spezielle Behandlung dieser Legierungen ist im allgemeinen Bande zu finden.

Antimonlegierungen spielen in der Technik eine ziemlich erhebliche Rolle. Der Eintritt von Antimon in eine Legierung erhöht den Härtegrad desselben beträchtlich.

Das Hartblei ist eine solche Legierung aus Antimon und Blei, welche auch zur Herstellung der Buchdruckerlettern benutzt wird. Sie ist zu Gießereizwecken besonders geeignet, weil sie sich beim Erstarren ausdehnt und so die feinsten Details der Form wiederzugeben imstande ist. Sie enthält ungefähr 15 Prozent Antimon.

Zur Herstellung von silberweißen Hausgeräten zu Kannen, Löffeln etc. dient das sogenannte Britanniametall, welches im wesentlichen aus Zinn und Antimon unter Zusatz kleiner Mengen von Zink oder von Kupfer besteht. Die Mengenverhältnisse wechseln stark und sind bei den verschiedenen Fabriken sehr verschieden.

Sehr vielfache Verwendung findet das harte Weißgußmetall für die Herstellung stark beanspruchter Achsenlager für Maschinen, eine Legierung von Zinn, Blei, Antimon und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen.

Literatur.

Vorkommen: Mac Ivor, Chem. News **57**, 1088, 1888.
Historisches: Kopp, Gesch. d. Chem. **4**, 100; Berthelot, C. r. **104**, 265, 1887.
Gewinnung: Schnabel, Metallhüttenkunde II, 564–605. 2. Auflage. Berlin, Springer, 1904.
Reinigung: Wöhler, Lieb. Ann. **5**, 20, 1833; C. Meyer, Lieb. Ann. **66**, 238, 1848; Martius, Kastn. Arch. **24**, 253; Artus, J. f. prakt. Chem. **8**, 127, 1836; Capitaine, J. f. prakt. Chem. **18**, 449, 1839; Liebig, Lieb. Ann. **19**, 22, 1836.

Antimonmetall.

Kristallform: Marx, Schweig. Journ. **59**, 211; Mitscherlich, J. f. prakt. Chem. **19**, 455, 1839; Rose, Pogg. Ann. **77**, 143, 1849.
Ausdehnung: Fizeau, C. r. **68**, 1125, 1869.
Dichte: Kahlbaum, Siedler und Roth, Z. f. anorg. Chem. **29**, 292, 1902.
Elektrische Leitfähigkeit: Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. **31**, 792, 1887; de la Rive, C. r. **57**, 698, 1863.
Wärmeleitung: Berget, C. r. **110**, 76, 1890; Lorenz, Wied. Ann. **13**, 442, 582, 1881.
Spez. Wärme: Behn, Ann. Phys. [4] **1**, 257, 1900; Bunsen, Pogg. Ann. **141**, 1, 1870; Naccari, Atti di Torino **23**, 107, 1887/88; Gaede, Phys. Zeitschr. **4**, 105, 1902.
Gefrierpunktserniedrigung: Pélabon, Compt. rend. **142**, 207–211, 1906.
Schmelzpunkt: Holborn und Day, Ann. Phys. [4] **2**, 1900.
Verdampfung: Krafft und Bergfeld, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 262, 1905; Linck, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **32**, 894, 1899.
Dampfdichte: Biltz u. V. Meyer, Z. f. phys. Chem. **4**, 262, 1889.
Kryoskopische Untersuchung: Heycock und Neville, Proc. Chem. Soc. **1890**, 158; **1892**, 145; Journ. of the Chem. Soc. Trans. **57**, 376, 1890; **61**, 888, 1892.
Explosives Antimon: Gore, Phil. Mag [4] **9**, 73, 1855; Phil. Trans. Roy. Soc. **148**, 185, 1858, 797, 1858; **152**, 323, 1862; Chem. News **8**, 281, 1868; Böttger, Pogg. Ann. **97**, 334, 1856; **104**, 292, 1858; J. f. prakt. Chem. **73**, 484, 1858; Pfeiffer, Lieb. Ann. **209**, 161, 1881; Cohen und Ringer, Ztschr. f. phys. Chem. **47**, 1–28, 1904; Cohen, Collins und Strengers, Ztschr. f. phys. Chem. **50**, 291, 1904; Cohen und Strengers, Ztschr. f. phys. Chem. **52**, 129, 1905; Cohen, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 787, 1905.

Schwarzes und gelbes Antimon:
Stock und Guttmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 898, 1904; Stock und Siebert, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 38, 3837—3844, 1905.
Antimonsol: Svedberg, Ber. 38, 3616—3620, 1905
Elektrochemisches Verhalten:
Potentialsprung: Neumann, Z. f. phys. Chem. 14, 229, 1894.
Abscheidung: Neumann, Theorie und Praxis der analyt. Elektrolyse der Metalle S. 145; Cohen, Z. f. phys. Chem. 50, 301, 1905.
Thermoelektrisches Verhalten:
Riecke, Lehrb. d. Physik II, S. 320; Drude, Ann. d. Phys. 14, 959, 1904.
Spektrum: Thalén, Ann. chim. et phys. [4] 18, 243, 1869; Kayser und Runge, Wied. Ann. 52, 93—113, 1894; Exner und Haschek, Wellenlängentabellen der Bogenspektren I u. II, 1904; Wellenlängentabellen der Funkenspektren I u. II, 1902; Herpertz, Ztschr. f. wissenschaftl. Photographie, Photophysik und Photochemie 4, 196, 1906.
Atomvolumen: Kopp, Lieb. Ann. 100, 19, 1856; Thorpe, Journ. Chem. Soc. Trans. 37, 378, 1880.
Atomrefraktion: Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867.
Verhältnis zum Germanium:
Cl. Winkler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19, 210, 1886.

Verbindungen des dreiwertigen Antimons.

Antimonwasserstoff:
Thompson, J. f. prakt. Chem. 11, 369, 1837; Pfaff, Pogg. Ann. 42, 339, 1837; Stock und Doht, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 34, 2339, 1901; 35, 2270, 1902; Jones, J. of the Chem. Soc. 29, 641, 1876; Olszewski, Wiener Monatshefte f. Chem. 7, 371, 1886; Berthelot und Petit, C. r. 108, 546, 1889; Stock und Guttmann, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 885, 1904; 37, 1957, 1904; Stock, Z. f. phys. Chem. 50, 111, 1905; Bodenstein, Ber. 37, 1361, 1904, Ztschr. f. phys. Chem. 50, 611, 1905; Lemoult, C. r. 139, 478, 1904. Stock, Gomolka u. Heynemann; Stock u. Bodenstein, Ber. Chem. Ges. 40, 532; 570, 1907.
Alkylverbindungen:
Löwig, Landolt vgl. Beilstein, Handbuch der organ. Chemie; Bredig, Ztschr. f. phys. Chem.
Antimontrifluorid.
Moissan, Das Fluor und seine Verbindungen, S. 207; Berzelius, Pogg. Ann. 1, 34, 1824; Dumas, Ann. de chim. et de physique [2] 31, 437, 1826; Flückiger, Lieb. Ann. 84, 248, 1871; Wells und Metzger, Am. Journ. of Science [4] 11, 451—456, 1901; Chem. Centralbl. 1901, II, 166; Ruff und Plato, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 37, 680, 1904.
Antimontrichlorid.
Kopp, Lieb. Ann. 100, 19, 1856; Anschütz und Evans, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 19, 1994, 1886; Tolloczko, Z. f. phys. Chem. 30, 705—710, 1899; Walden, Z. f. anorg. Chem. 25, 220, 1900; Rose, Pogg. Ann. 3, 441, 1825; H. Schiff, Ber. 34, 804, 1901; Causse, Bull. soc. chim. [3] 7, 41, 1892; Fehlings Handwörterbuch der Chemie, Bd. 1. Kapitel Antimonchlorid; Saunders, Am. Chem. J. 14, 152, 1892; Wheeler, Am. Journ. of Science, Silliman [3] 48, 269, 1893; Ztschr. f. anorg. Chem. 5, 253, 1893; Engel, C. r. 106, 1797, 1888; Bruni und Manuelli, Ztschr. f. Elektrochem. 11, 554, 1905. Schiff, Ann. Chem. 131, 112, 1864.
Antimontribromid.
Kopp, Lieb. Ann. 100, 19, 1856; Worcester, Beibl. zu den Ann. d. Phys. 8, 91. Guntz, C. r. 101, 161, 1885; Wheeler, Z. f. anorg. Chem. 5, 253, 1893; Caven, Proc. Chem. Soc. 21, 187, 1905; Cohen und Strengers, Chem. Weekbl. 2, 251, 1905.
Antimontrijodid.
Nicklès, C. r. 48, 837, 1859; 51, 1097, 1860; Serullas, Journ. Pharm. 14, 19; Worcester, Beibl. zu Wied. Ann. d. Phys. 8, 91; Guntz, C. r. 101, 161, 1885; Caven, Proc. Chem. Soc. 21, 187, 1905; Wheeler, Z. f. anorg. Chem. 5, 253, 1893; H. Schiff, Ber. 34, 804, 1901.
Antimontrioxyd:
Regnault, Ann. chim. 62, 362, 1861; Liebig, Handwörterbuch der reinen Chemie

1, 414; H. Rose, Pogg. Ann. 3, 441, 1825; Preuß, Lieb. Ann. 31, 197, 1839; Bonsdorff und Mitscherlich, Pogg. Ann. 15, 453, 1829; Wöhler, H. Rose, Pogg. Ann. 23, 180, 1832; Des Cloizeaux, C. r. 105, 96, 1887; Mitscherlich, J. f. prakt. Chem. 19, 455, 1840; Guntz, C. r. 98, 303, 1884; Neumann, Pogg. Ann. 126, 123, 1865; V. Meyer und C. Meyer, Ber. 12, 1282, 1879.

Antimonhydroxyd.
Clarke und Stallo, Ber. 13, 1792, 1880; Fresenius, Schaffner, Lieb. Ann. 51, 182, 1844.

Antimonite:
Harding, Ztschr. f. anorg. Chem. 20, 235, 1899; Terreil, Ann. chim. [4] 7, 380, 1866.

Antimonsulfat, -nitrat, -acetat.
Péligot, Ann. chim. [3] 20, 283, 1847; Schultz-Sellack, Ber. 4, 13, 1871; Metzl, Ztschr. f. anorg. Chem. 48, 140, 1905; Jordis und Meyer, Z. angew. Chem. 17, 169, 1904.

Komplexe Sulfate.
Metzl, s. Antimonsalze; Gutmann, Arch. d. Pharm. 236, 477; Péligot, s. Antimonsalze.

Oxyhalogenide.
Sabanejew, Z. f. Chem. 7, 204, 1871; van Bemmelen, Meerburg und Noodt, Ztschr. f. anorgan. Chem. 33, 272, 1903; Schäfer, Ber. 1, 135, 1868; Le Chatelier, C. r. 100, 737, 1885; Cooke, Proc. Am. Acad. 13, 1, 1886; Mac Ivor, Chem. News 29, 179, 1874; Williams, Chem. News 24, 225, 1871; Serullas, Journ. Pharm. 14, 19; Mac Ivor, l. c.; Preuß, Pharm. Centralbl. 1839, 311; Marignac, Lieb. Ann. 145, 239, 1868; Guntz; Ann. de chim. phys. (6) 3, 57, 1884.

Antimontrisulfid.
Liebig, Ann. 7, 1, 1833; 31, 57, 1839; Mitchell, Chem. News 67, 291, 1893; Guinchant und Chrétien, 1. C. r. 139, 51, 288, 1904; 2. C. r. 138, 1269, 1904; 3. C. r. 142, 709, 1906; Berthelot, C. r. 139, 97, 1904; Pélabon, 1. C. r. 140, 1389, 1905; 2. C. r. 136, 1450, 1903; 137, 920, 1903; 140, l. c.; 3. C. r. 138, 277, 1904; 4. C. r. 130, 911, 1900; W. Biltz, Nachr. der kgl. Ges. Wiss. Göttingen 1904; Ber. 37, 1097, 1904; O. Weigel, Nachr. der kgl. Ges. Wiss. Göttingen, 1906, 525, Z. physik. Chem. 58, 293, 1907.

Kolloidales Antimontrisulfid.
1) Journ. prakt. Chem. [2] 27, 320—332, 1883.
2) Journ. Chem. Soc. 61, 133—134, 1892.
3) Journ. Chem. Soc. 61, 142—144.
4) Nachr. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen (math.-physik. Klasse) 1906, Heft 2, S. 9—11.
5) W. Spring, Arch. des sc. phys. et nat. [IV] 10, 305, 1900; Lottermoser. Chem. und chem.-techn. Vorträge IV. Heft 5 u. 6. S. 76. (1901); W. Biltz, Ber. 37, 1099, 1904.

Lottermoser.

Thioantimonige Säure.
Sommerlad, Z. f. anorg. Chem. 15, 173, 1897; Pouget, C. r. 124, 1445, 1518, 1897; 126, 1144, 1792, 1898; 129, 103, 1899; Stanek, Z. f. anorgan. Chem. 17, 117, 1898.

Antimonsulfochlorür und Jodür.
Schneider, Pogg. Ann. 108, 407, 1859.

Antimonoxysulfid, Gemische von Oxyd und Sulfid.
Schneider, l. c.; Böttger, Chem. Centralbl. 1857, 333; Unger, Strobl, Journ. Pharm. [3] 16, 11; Mathieu, Chem. Centralbl. 1855, 905; Liebig, Lieb. Ann. 7, 1, 1833; 31, 57, 1839; Werner, J. f. prakt. Chem. 12, 53, 1837; Soubeiran, Journ. Pharm. 10, 528.

Antimontriselenid.
Berzelius, Lehrb., 5. Aufl., Bd. 2, S. 308; Hofacker, Lieb. Ann. 106, 6, 1858; Uelsmann, Lieb. Ann. 116, 24, 1860; Pélabon, C. r. 142, 207, 1906; Pouget, Ann. de Chim. et de Phys. [7] 18, 508—571, 1899.

Antimontellurid.
Pélabon, C. r. 142, 207, 1906.

Antimonphosphid.
Graham-Otto, Anorg. Chem. Bd. 2, S. 601; Landgrebe, Schweiggers Journ. 53, 469.
Antimonarsenid.
Descamps, C. r. 86, 1065, 1878.
Komplexe organische Antimonsalze.
Rosenheim und Bierbrauer, Z. f. anorg. Chem. 20, 299, 1899; Kahlenberg, Z. f. physik. Chem. 17, 574, 1895; Moritz und Schneider, Z. f. angew. Chem. 15, 907, 1902; Moritz, Chemiker-Ztg. 26, 401, 1902; Jordis, Z. f. angew. Chem. 17, 41, 1904; Z. f. angew. Chem. 17, 330, 1904; Chemiker-Ztg. 26, 632, 1902; Jordis und Meyer, Z. f. angew. Chem. 17, 169, 204, 236, 1904.

Verbindungen des vierwertigen Antimons:

Antimontetrachlorid- und -bromidsalze.
Setterberg, Oeversigt K. Vedtenskaps Akademiens Förhandlingar 1882, 6, 27; Wells und Metzger, Amer. Chem. Journ. 26, 268, 1901; Weinland und Schmid, Ber. 38, 1080, 1905; Weinland und Feige, Ber. 36, 259, 1903.
Antimontetroxyd.
Baubigny, C. r. 124, 499, 560, 1897.
Antimontetrasulfid.
Bosch, Chem. News 71, 195, 1895.

Verbindungen des fünfwertigen Antimons:

Antimonpentafluorid.
Berzelius, Pogg. Ann. 1, 34, 1824; Ruff und Plato, Ber. 37, 678, 1904; Marignac, Lieb. Ann. 145, 239, 1868; Wells und Metzger, Am. J. Science [4] 11, 451, 1901. Ruff, Ber. 39, 4310, 1906.
Antimonpentachlorid.
H. Rose, Pogg. Ann. 3, 441, 1825; Haagen, Pogg. Ann. 131, 117, 1867; Kammerer, Ber. 8, 507, 1875; Anschütz und Evans, Ber. 19, 1994, 1886; Nothomb; Bull. Acad. roy. Belgique 1900, 551; Walden, Z. f. phys. Chem. 43, 385, 1903, Schlundt, Journ. of Phys. Chem. 5, 503, 1901; Thomsen, Thermochem. Untersuchungen 2, 331.
Komplexe Verbindungen.
Van Heteren, Z. f. anorg. Chem. 22, 278, 1900; Rosenheim und Stellmann, Ber. 34, 3379, 1901; Williams, Ber. 9, 1135, 1876; Rosenheim, Loewenstamm und Singer, Ber. 36, 1833, 1903; Rosenheim und Loewenstamm, Ber. 35, 1115, 1902; Rosenheim und Levy, Ber. 37, 3662, 1904; Anschütz und Evans, Lieb. Ann. 239, 293, 1887.
Metachlorantimonsäure.
Weinland und Feige, Ber. 36, 244, 1903; Setterberg, Oefoersigt K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar 1882, 6, 27; Weinland und Schmid, Z. f. anorgan. Chem. 44, 37, 1905; Rosenheim und Stellmann, Ber. 34, 3378, 1901; Rosenheim und Levy, Ber. 37, 3662, 1904; Anschütz und Evans, Lieb. Ann. 239, 286, 1887; Engel, C. r. 106, 1797, 1888.
Antimonpentabromid.
Rosenheim und Stellmann, Ber. 34, 3377, 1901; Weinland und Feige, Ber. 36, 247, 1903.
Antimonpentajodid.
Pendleton, Chem. News 48, 97, 1883.
Antimonpentoxyd.
Baubigny, C. r. 124, 499, 560, 1897.
Antimonsäuren.
Geuther, J. f. prakt. Chem. [2] 4, 438, 1871; Daubrawa, Lieb. Ann. 186, 110, 1877; Senderens, Bull. Soc. chim. 21, 47, 1874; Frémy, Ann. Chim. [3] 12, 316, 357, 1844; 22, 404, 1848; J. f. prakt. Chem. 43, 293, 1848; 45, 209, 1848; Thomsen, Thermochem. Unters. 2, 242, 1882/86; Beilstein und Bläse, Chem. Centralbl. 1889, 803; Ebel, Chem. Centralbl. 1891, II, 415; Knorre und Olschewsky, Ber. 18, 2353, 1885; Ber. 20, 3044, 1887.
Antimonoxytrichlorid.
Daubrawa, Lieb. Ann. 186, 110, 1877; Anschütz u. Evans, Lieb. Ann. 239, 285, 1887.

Antimonoxyfluorid.
Marignac, Lieb. Ann. 145, 239, 1868.
Antimonpentasulfid.
Rose, Pogg. Ann. 17, 324, 1829; 28, 481, 1833; 47, 323, 1839; Berzelius, Pogg. Ann. 20, 365, 1830; 37, 163, 1836; Mitscherlich; J. f. prakt. Chem. 19, 455, 1840; Rammelsberg, Pogg. Ann. 52, 204, 1841.
Klenker, J. f. prakt. Chem. [2] 59, 150, 1899.
Thioantimoniate.
Rammelsberg, Pogg. Ann. 52, 193, 1841.
Antimonsulfotrichlorid.
Cloëz, Ann. chim. [3] 30, 374, 1850.
Antimonpentaselenid und Selenoantimonate:
Hofacker, Lieb. Ann. 108, 6, 1858; Pélabon, C. r. 142, 208, 1906.

Nachtrag zu S. 585.

Zersetzung von Antimonwasserstoff. Stock und Bodenstein haben inzwischen auf Grund neuer Versuche festgestellt*), daß die Zersetzung nur in der an dem Antimonspiegel adsorbierten Gashaut, und zwar mit der Geschwindigkeit $-dC/dt = k \cdot C^{0,6}$ bei 25°, vor sich geht. Die Hin- und Rückdiffusion zum und vom Spiegel gehen schnell im Vergleich zur übrigen Reaktion. k hängt von der Art und Oberflächengröße des Antimonspiegels ab, der Exponent 0,6 trägt der Adsorption Rechnung und wird bei hohen Temperaturen 1, d. h. die adsorbierte Menge wird dann dem Gaspartialdruck einfach proportional.

*) Ber. Chem. Ges. 40, 570, 1907.

Wismut. Bi.

Atomgewicht des Wismuts[1]), Bi = 208,0.

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius betrachtete das Wismutoxyd (unser Bi_2O_3) anfangs als ein Analogon des Bleioxyds und gab diesen beiden Oxyden die Formeln BiO_2, PbO_2. Im Jahre 1826, als sich Berzelius gezwungen sah, die Existenz von Sesquioxyden und demnach auch von Monoxyden anzunehmen, drückte er die Formeln der beiden Oxyde durch BiO und PbO aus. Dem BiO_2 entsprach das Atomgewicht des Wismuts Bi = 1774 (O = 100) oder Bi = 284 (O = 16), während dem BiO das Atomgewicht Bi = 887 (O = 100) oder Bi = 142 (O = 16) entsprach. Stromeyer[2]) fand zwar im Jahre 1832, daß neben dem niederen Oxyd noch ein höheres Oxyd des Wismuts (Wismutsäure) existiert, welches ungefähr doppelt so viel Sauerstoff enthält als das erstere, und schloß daraus, daß das Wismutoxyd Bi_2O_3 ist, aber Berzelius hielt das niedere Oxyd für BiO, das höhere für Bi_2O_3. Dulong und Petit fanden 1819, daß das metallische Wismut die spezifische Wärme c = 0,0288 besitzt und leiteten daraus das Atomgewicht Bi = 13,30 (O = 1) ab, was unserem Bi = 213 (O = 16) entspricht, doch nahm Berzelius dieses neue Atomgewicht damals noch nicht an, da für ihn „chemische Gründe" entscheidender waren. Die 1842 publizierten Untersuchungen von Arppe[2a]) und von Werther führten zur Annahme der Formel Bi_2O_3 für das Wismutoxyd, aber gleichzeitig schloß Thomson[3]) aus der Zusammensetzung des Wismutoxyduls Bi_2O und der Wismutsäure Bi_2O_3 auf die Formel des Oxyds BiO (Bi = 142). Heintz[4]) zeigte 1844, daß die Versuche von Thomson ungenau waren. Im Jahre 1849 veröffentlichte Wilujew[5]) in russischer Sprache eine experimentelle und theoretische Arbeit, in der er den Nachweis führte, daß das Wismutoxyd Bi_2O_3 ist, die Wismutsäure Bi_2O_5, daß aber zwischen beiden Oxyden noch ein drittes Oxyd Bi_2O_4 existiert. Daneben wurden noch andere Salze der Form RX_3 dargestellt und analysiert. Aus der Zusammensetzung der Oxyde und aus der spezifischen Wärme des metallischen Wismuts schließt Wilujew, daß das Atomgewicht des Wismuts Bi = 212,86 ist. In den Tabellen von Berzelius finden wir, außer dem oben angeführten, im Jahre 1827 eine Bi = 213 entsprechende Zahl, in der Tabelle vom Jahre 1835 und vom Jahre 1839 findet man dagegen noch eine Bi = 142 entsprechende Zahl, aber in seinem Lehrbuch von 1845 findet sich als Atomgewicht des Wismuts bereits die Zahl Bi = 1330,38 oder Bi = 212,86 (O = 16) und als Äquivalent die Zahl Bi = 2660,75, die ebenfalls Bi = 212,86 (aber O = 8) entspricht. Die Äquivalentformel für das Oxyd ist dann BiO_3 und für das Chlorid $BiCl_3$. Außerdem finden wir bei Meinecke (1817) Bi = 72 und bei Gmelin (1826) Bi = 71 und diesen Äquivalenten entspricht die Formel des Oxyds BiO. Der Vollständigkeit halber sei hier angeführt, daß Bischoff 1817

und Thomson 1822 sowie Despretz 1826 Atomgewichte, die Bi = 72 entsprechen, annahmen; Thénard, (1826) nahm richtig Bi = 213 an, Meißner (1834) Bi = 213, während Kühn (1837) Bi = 71 und Cauchy (1838) Bi = 142 setzten. Aus dem Gesagten sieht man, daß in bezug auf die Wahl des richtigen Atomgewichts des Wismuts bis in die vierziger Jahre eine große Konfusion herrschte. Das Wismut tritt in den vier Verbindungsformen BiX_2, BiX_3, BiX_4 und BiX_5 auf und besitzt demnach vier H-Äquivalente. Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung Bi = 208 als Atomgewicht des Wismuts an, denn dasselbe befindet sich im Einklang mit den folgenden Gesetzen und Regeln.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl Bi = 208 stellt die kleinste Menge Wismut vor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Dampfes von Wismuttrichlorid (Jacquelain) befindet. Der Dampf des Metalls besteht aus einem Gemisch der Molekeln $Bi + Bi_2$. Das Verhalten des Wismuts und seiner Verbindungen in Lösungen, in welchen es wegen seines positiven, metallischen Charakters als Kation auftritt, insofern es die leicht eintretende hydrolytische Spaltbarkeit seiner wäßrigen Lösungen erlaubt, steht in Harmonie mit dem modernen Atomgewicht des Wismuts.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die spezifische Wärme des metallischen Wismuts führt zu dem normalen Wert $a \cdot c = 6,4$ für seine Atomwärme.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus. Das Wismut ist mit dem Arsen und Antimon als Element und in den entsprechenden Verbindungen dieser der fünften natürlichen Gruppe angehörenden Elemente isomorph. Interessant ist ferner der Isomorphismus des dreiwertigen Wismuts mit den dreiwertigen Elementen der seltenen Erden in ihren Nitraten und anderen Salzen.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Wismuts und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 208 eines in der V. Gruppe, 11. Reihe (V—11) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Die erste Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts wurde in den Jahren 1812—1814 von Lagerhjelm[6]) bei Berzelius ausgeführt. Er arbeitete nach drei Methoden:

a) Metallisches Wismut wurde durch Salpetersäure oxydiert und das erhaltene Nitrat durch Glühen in das Oxyd umgewandelt. Nach Berzelius[7]) geben 10 g Wismut 11,1275 Wismutoxyd und daraus folgt das Atomgewicht Bi = 1330,377 entsprechend unserem **Bi = 212,86** und diese Zahl, die sich in anderer Form (s. oben Wahl des Atomgewichts) schon in der Tafel von Berzelius aus dem Jahre 1814 findet, galt als das wahre Atomgewicht des Wismuts bis in die fünfziger Jahre. Ein anderer, für weniger gut gehaltener Versuch ergab das Verhältnis 10 Bi_2 : 11,138 Bi_2O_3, woraus sich **Bi = 210,86**, also eine der Wahrheit näher liegende Zahl, ergibt.

b) Metallisches Wismut wurde durch Erhitzen mit überschüssigem Schw el in das Trisulfid umgewandelt. Es wurden fünf Versuche ausgeführt, wobei aus 10 Teilen Bi 12,206 bis 12,252 Teile, im Mittel 12,235 Teile Bi_2S_3 erhalten wurden. Dies führt zu dem abnorm hohen Werte **Bi = 215,2.**

c) Metallisches Wismut wurde durch Behandeln mit Salpetersäure und Schwefelsäure in das Sulfat umgewandelt. Aus 10 Teilen Bi wurden in einem Versuch 16,782 Teile $Bi_2(SO_4)_3$ erhalten, woraus folgt **Bi = 212,4.**

2. Wilujew.[5]) Der Inhalt dieser Abhandlung wurde schon in der Einleitung a) besprochen.

3. Schneider[8]), 1851. Erst nach Berzelius' Tode, vierzig Jahre nach Lagerhjelm, wurde das Atomgewicht des Wismuts zum zweitenmal bestimmt, und zwar nach der Methode von Lagerhjelm 1a. Schneider trachtete, bei der Auflösung des Wismutmetalls in Salpetersäure und der Überführung des Nitrats in das Oxyd jeden Verlust und sonstigen Versuchsfehler zu vermeiden. Es wurden 8 Versuche ausgeführt, wobei 3,176—12,404 betragende Mengen Wismutmetall angewandt und 3,5425—13,8370 g Wismutoxyd erhalten wurden und die in 100 Teilen des Oxyds enthaltenen Mengen Wismut betrugen 89,634—89,682 oder in Mittel 89,6552. Aus dem Verhältnis 2 Bi : 3 O = 89,6552 : 10,3448 ergibt sich das Atomgewicht **Bi = 208,00.** Da aber das in den ersten vier Versuchen angewandte Metall mit Weinstein reduziert war und etwas Kohle oder Kalium enthalten haben konnte, so gab Schneider den letzten vier mit einem im Wasserstoff reduzierten Metall erhaltenen Resultaten den Vorzug. Der Prozentgehalt an Wismut im Oxyd betrug 89,653—89,666, im Mittel 89,6575, woraus sich das Atomgewicht **Bi = 208,04** ergibt.

4. Dumas[9]), 1859. Aus „trockenem" Chlor und Wismutmetall wurde das Trichlorid dargestellt. Dasselbe wurde wiederholt über gepulvertem Wismut rektifiziert. Gewogene Mengen des Trichlorids wurden mit etwa dem siebenfachen Gewichte kohlensauren Natriums in wäßriger Lösung behandelt und in dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate wurde das Chlor mit einer Silberlösung von bekanntem Silbergehalt titriert.

Dumas führte neun Versuche aus, bei denen 1,149—5,241 g $BiCl_3$ angewandt und 1,168—5,361 g Ag verbraucht wurden. Die Übereinstimmung der einzelnen Versuche untereinander ist sehr mangelhaft, denn die einzelnen Resultate, die im Mittel das Verhältnis $BiCl_3 : 3\,Ag = 98{,}003 : 100$ ergaben, schwankten zwischen 97,643—98,900. Daraus folgt das Atomgewicht **Bi = 210,89.** Das von Dumas angewandte Wismuttrichlorid enthielt höchstwahrscheinlich wechselnde Mengen von Oxychlorid; aber der Hauptfehler, der ebenfalls zu einem zu hohen Atomgewichte führt, bestand meiner Ansicht nach darin, daß das Natriumcarbonat dem Wismutchlorid das Chlor nur unvollständig und nicht immer die gleiche Menge desselben entzog.

Im Laufe weiterer] 24 Jahre wurde keine Neubestimmung des Atomgewichts des Wismuts ausgeführt und der Streit, ob das Atomgewicht des Wismuts 208 oder 210 beträgt, spann sich durch lange Jahre fort, in vollständiger Analogie mit dem Streite, ob das Atomgewicht des Antimons 120 oder 122 beträgt. Schneider verteidigte in beiden Fällen die kleinere Zahl mit Energie und durch geistreich gewählte Argumente.

5. Marignac[10]), 1883, bediente sich zweier Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts. Die dazu dienenden Präparate wurden sorgfältig gereinigt und endlich wurde das Wismutnitrat einer fraktionierten Fällung mit Wasser als Subnitrat unterworfen, teils um es zu reinigen, teils um sich zu überzeugen, ob nicht ein Element mit dem Wismut ähnlichen Eigenschaften dasselbe begleitet. Das Subnitrat wurde dann durch Glühen in einem Porzellantiegel in das Oxyd umgewandelt und es wurde zu einer so hohen Temperatur erhitzt, daß es „plus cohérent et moins hygrométrique" wurde, ohne es jedoch zu schmelzen, wobei das Porzellan angegriffen würde.

a) Die erste Methode der Atomgewichtsbestimmung bestand darin, daß das Wismutoxyd in einem geschlossenen Rohr durch Wasserstoff zu Metall

reduziert wurde. Schließlich wurde das gebildete Wasser durch Wasserstoffgas und das letztere durch gewöhnliche (ungetrocknete) Luft verdrängt.

Es wurden mit drei verschiedenen Fraktionen des Oxyds im ganzen sechs Versuche ausgeführt, wobei 2,646—6,7057 g Bi_2O_3 verwendet wurde. Der Verlust an Sauerstoff betrug 0,273—0,6910 g oder 10,304—10,341, im Mittel 10,318 Proz. Die entsprechenden Atomgewichtszahlen schwanken zwischen Bi = 208,08—208,92. Aus dem mittleren Verhältnis $Bi_2O_3 : 3\,O = 100 : 10,318$ ergibt sich das Atomgewicht **Bi = 208,60.**

Marignac sagt ausdrücklich, daß er diese Versuche nicht als solche ansieht, daß sie zur Atomgewichtsbestimmung des Wismuts dienen könnten. Erstens wird ein Fehler in der Ermittlung des Sauerstoffgehalts einen fast zehnfach größeren Fehler im Atomgewicht des Wismuts veranlassen, zweitens ist die Übereinstimmung der einzelnen Atomgewichtszahlen nicht so gut, um aus denselben einen Mittelwert zu ziehen, drittens konnte in einzelnen Fällen die Reduktion des Oxyds unvollständig gewesen sein. Deshalb betrachtet Marignac die Zahl Bi = 208,6 nur als die obere Grenze des wahren Atomgewichts.

b) Die zweite Methode bestand darin, daß gewogene Mengen Wismutoxyd in Salpetersäure gelöst wurden und nach dem Eindampfen mit Schwefelsäure und Verjagen eines Überschusses der letzteren, welcher Prozeß behufs vollständiger Überführung in das Sulfat noch einmal oder zweimal wiederholt wurde, wurde des normale Sulfat gewogen.

Marignac führte mit drei verschiedenen Fraktionen im ganzen sechs Versuche aus. Die verwendeten Mengen Bi_2O_3 betrugen 2,6503—2,8750 g und die erhaltenen Mengen $Bi_2(SO_4)_3$ wogen 4,0218—4,3625 g. Aus 100 Teilen Bi_2O_3 wurden 151,682—151,775 Teile $Bi_2(SO_4)_3$ erhalten und die entsprechenden Zahlen für das Atomgewicht sind Bi = 208,36—207,94. Aus dem mittleren Verhältnis $Bi_2O_3 : Bi_2(SO_4)_3 = 100 : 151,728$ ergibt sich das Atomgewicht **Bi = 208,16.** Drückt man die erhaltenen Atomgewichtszahlen nach ihrer zunehmenden Größe graphisch aus, so fallen, wie ich fand, zwei Bestimmungen (Bi = 208,33 und 208,36) aus der regelmäßigen Folge vollständig heraus und der Mittelwert der untereinander gut übereinstimmenden vier Versuche wird dann **Bi = 208,06**, welcher Zahl auch deshalb, weil die Versuchsfehler ein zu hohes Atomgewicht bedingen, entschieden der Vorzug gegeben werden muß.

Es ist zu bedauern, daß Marignac die Temperatur, bis zu welcher er das Sulfat erhitzte, nicht genau bestimmte. Mit der Frage, wie hoch das Wismutsulfat erhitzt werden darf, ohne eine Zersetzung zu erleiden, hat sich später Bailey (siehe 7) beschäftigt.

6. Löwe[11]), 1883. Sorgfältig gereinigtes, durch Traubenzucker und dann durch Schmelzen mit Kohle reduziertes Wismutmetall wurde in Salpetersäure gelöst, die Lösung in einer geräumigen Platinschale eingedampft und das Nitrat durch Glühen in das Oxyd umgewandelt. Letzteres wurde bis zum Schmelzen erhitzt.

Löwe führte zwei Versuche aus, bei denen aus 11,309 und 12,2776 g Bi 12,616—13,694 g Bi_2O_3 erhalten wurde. Der Prozentgehalt an Sauerstoff im Oxyd wurde zu 10,360 und 10,344, im Mittel zu 10,352 gefunden. Die Übereinstimmung der in den beiden Versuchen erhaltenen Resultate ist nicht gut, denn sie ergeben die Atomgewichtszahlen Bi = 207,66 und 208,02. Aus dem mittleren Verhältnis $2\,Bi : 3\,O = 89,644 : 10,352$ ergibt sich das Atomgewicht **Bi = 207,84.** Hätte, wie Bailey (siehe 7) annimmt, eine Verflüchtigung

des Wismutoxyds stattgefunden, so würde das nicht, wie er meint, zu einem zu niedrigen, sondern zu einem zu hohen Atomgewicht geführt haben!

7. Bailey[12]), 1887, führte eigentlich keine Atomgewichtsbestimmung des Wismuts aus. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß das bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure dargestellte Wismutsulfat bei 345° den Überschuß von freier Schwefelsäure vollständig verliert, d. i. normal wird, ja daß man es getrost auf 405° erhitzen darf, ohne die Zersetzung zu riskieren. Zwischen 405° und 418° tritt dagegen die Zersetzung ein. Bailey führte in dem bei 405° getrockneten Wismutsulfat zwei Schwefelsäurebestimmungen aus (offenbar als Bariumsulfat), aber die im Mittel Bi = 208,9 (O = 16) betragende Zahl ist kaum als Atomgewichtsbestimmung von Wert.

8. Classen[13]), 1890. Der Verfasser fand, daß nach dem bisherigen Verfahren gereinigte Wismutpräparate von fremden Beimengungen nicht frei gewesen sind. Um dieselben, besonders das Blei, völlig zu entfernen, reinigte er sein Wismut durch Elektrolyse. Das so erhaltene Metall wurde in Salpetersäure gelöst und das durch Eindampfen erhaltene Nitrat durch Erhitzen in einer Platinschale in das Wismutoxyd übergeführt. Letzteres wurde in dieser Schale zum Schmelzen erhitzt. Die Wägungen sind auf das Vakuum reduziert.

Classen führte neun Versuche aus, wobei die Mengen des angewandten metallischen Wismuts zwischen 19,8008—36,5195 g schwankten und diejenigen des erhaltenen Wismutoxyds 22,0758—40,7131 g betrugen. Der Prozentgehalt an Wismut im Oxyd betrug 89,692—89,7035, im Mittel 89,696 Proz. Aus dem Verhältnis 2 Bi : 3 O = 89,696 : 10,304 berechnet man das Atomgewicht **Bi = 208,90.**

Zu dieser Arbeit möchte ich bemerken, daß die angewandten Mengen Wismut zu groß sind. Es ist ferner fraglich, ob bei der Auflösung des Wismuts in Salpetersäure jeder Verlust vermieden wurde und ob durch Schmelzen des Oxyds im Platin keine Reduktion oder Verflüchtigung desselben stattgefunden hat. Alle diese Fehlerquellen würden ein zu hohes Atomgewicht des Wismuts bedingen.

9. Schneider[14]), 1894. Zunächst ist eine Polemik zwischen Schneider und Classen kurz zu erwähnen. Schneider[15]) sprach seine Zweifel darüber aus, daß der Classensche Wert Bi = 208,9 der Wahrheit näher liege als Schneiders und Marignacs Zahl Bi = 208. Darauf antwortete Classen[16]), daß er die Reinheit des von Schneider angewandten Wismutmetalls bezweifeln müsse, doch wendete Schneider[17]) dagegen ein, daß sein Rohwismut nur 0,18 Proz. an Verunreinigungen enthielt, so daß seine Reinigungsmethoden eine hinreichend weitgehende Beseitigung derselben herbeiführen konnten. Endlich entschloß sich Schneider[14]), eine neue Atomgewichtsbestimmung des Wismuts auszuführen. Zunächst unterwarf er seine Wismutpräparate einem sehr sorgfältigen Reinigungsverfahren und führte das durch Reduktion im Wasserstoff erhaltene Metall, wie früher in 3. in das Nitrat und endlich in das Oxyd über. Letzteres wurde in einem Porzellantiegel geschmolzen. Im Laufe der ganzen Untersuchung trachtete Schneider jeden Verlust zu vermeiden.

Schneider führte sechs Versuche aus, wobei die angewandten Mengen Wismutmetall 3,6770—12,1588 g und die erhaltenen Mengen Wismutoxyd 4,1016—13,5610 g betrugen. Der Prozentgehalt des Oxyds an Wismut betrug 89,648—89,662, im Mittel 89,657 Proz. und aus dem Verhältnis 2 Bi : 3 O =

89,657 : 10,343 folgt das Atomgewicht **Bi = 208,04**, eine mit der von Schneider im Jahre 1851 erhaltenen identische Zahl.

10. Adie[18]), 1903. In dieser Arbeit behauptet der Verfasser, daß beim Überführen des Wismutmetalls in das Oxyd im Platintiegel höhere Resultate erhalten werden, als im Porzellantiegel. Ferner sollen alle auf gewöhnliche Weise gereinigten Wismutpräparate mit bedeutenden Mengen von Kieselsäure verunreinigt sein und bei der Reduktion eines solchen unreinen Wismutoxyds mit Cyankalium wird die Kieselsäure mit reduziert, das Silicium löst sich im Wismut auf und geht mit diesem bei Behandlung mit Säuren in Lösung; die auf solche Weise erhaltene Atomgewichtszahl (Schneider) muß zu niedrig ausfallen, während die von Classen mit elektrolytischem Metall erhaltene eine größere Wahrscheinlichkeit besitzen soll. Eine vorläufige Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts soll den Wert Bi = 208,8 (O = 16) ergeben haben. — Seit 1903 fand ich keine weitere Publikation des Verfassers über diesen Gegenstand.

11. Birckenbach[19]), 1905. In dieser Inauguraldissertation wendete der Verfasser zwei Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts an.

a) Metallisches Wismut wurde nach der von Schneider (siehe 3. und 9.) benutzten Methode in das Oxyd umgewandelt und das letztere wurde schließlich im Tiegel längere Zeit vor dem Gebläse geschmolzen (!). Es wurden 10 Versuche ausgeführt, wobei die angewandten Mengen metallisches Wismut 9,63289—28,35991 g und die erhaltenen Mengen Wismutoxyd 10,74328 bis 31,63053 betrugen. Hieraus ergeben sich für das Atomgewicht des Wismuts zwischen 207,88—208,22 variierende Werte und als Mittelwert ergibt sich das Atomgewicht **Bi = 208,05**.

b) Wismutoxyd, welches in einem Platintiegel zum Schmelzen erhitzt wurde, so daß es eine dunkelgelbe, ins Grünliche gehende Farbe besaß (!), wurde bei Gegenwart von fein verteiltem Silber und Bergkristallpulver durch Ammoniak zu metallischem Wismut reduziert. Es wurden sechs Versuche ausgeführt, wobei 1,9091—3,0182 g Bi_2O_3 reduziert und 1,71171—2,70620 g Bi erhalten wurden. Die erhaltenen Atomgewichtswerte schwanken zwischen 207,92—208,17 und als Mittelwert ergibt sich das Atomgewicht des Wismuts **Bi = 208,08**. Der Verfasser fand, daß das von ihm angewandte Wismutoxyd eine so geringe Menge Gas okkludiert enthielt, daß sie für das Atomgewicht nicht in Rechnung gebracht werden konnte.

12. Mehler[20,21]), 1905. Verfasser bestimmte das Atomgewicht des Wismuts in der Weise, daß er vom Wismuttribromid ausging und seinen Bromgehalt in der Form von Bromsilber bestimmte. Die Fällung des Bromsilbers geschah direkt aus einer salpetersauren Lösung des Wismutbromids. Der Verfasser ist der Ansicht, daß die Anwendung der Salpetersäure nur zwei Übelstände mit sich bringt. Einerseits muß die Säure genügend stark sein, um die Bildung und Mitausfällung basischer Salze zu verhindern, andererseits aber darf sie nicht zu konzentriert sein, um den bei der Auflösung des Wismutbromids entstehenden Bromwasserstoff zu oxydieren. Er findet, daß eine doppeltnormale Salpetersäure am geeignetsten ist, beiden oben berührten Übelständen zu begegnen. Der Verfasser hat aber folgende weitere Übelstände seiner Methode nicht in Erwägung gezogen. Erstens enthält die von ihm angewandte Salpetersäure 126 g reines Hydrat im Liter, oder, sie entspricht der gewöhnlichen, nur mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnten Säure und man kann unmöglich annehmen, daß in einer so konzentrierten

Säure das Bromsilber völlig unlöslich ist. Zweitens fand schon Stas, daß das aus einer Lösung, welche mehr als 5 Proz. Salpetersäure enthält, gefällte Bromsilber, dichte, schwer auflösbare Flocken bildet, die salpetersaures Silber okkludieren. Der erste Fehler führt zu einem höheren, der zweite Fehler zu einem kleineren Werte des Atomgewichts und wenn sich beide Fehler auch zum größten Teil gegenseitig aufheben, so kann die angewandte Methode als zu einer genauen Atomgewichtsbestimmung geeignet nicht angesehen werden. Und gerade bei solchen Elementen, wie das Wismut, von dem bereits eine Reihe von nach den bisherigen besten Methoden ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen vorliegt, brauchen wir nur mit den modernsten Mitteln und nach modernen genauen Methoden ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen, wie wir sie Richards und seiner Schule verdanken.

Der Verfasser führte 8 Versuche aus, wobei von 2,85054—6,4791 g $BiBr_3$ ausgegangen und 3,58682—8,15465 g AgBr erhalten wurden. Mit Br = 79,960 und Ag = 107,934 berechnet der Verfasser als Mittelwert das Atomgewicht des Wismuts zu **Bi = 208,05.** Die einzelnen Versuche ergeben zwischen 207,89—208,24 liegende Zahlen. Aus den oben angeführten Gründen wurde eine Umrechnung dieser Resultate auf die von uns benutzte Basis nicht vorgenommen.

13. Janssen[22]), 1906. Der Verfasser führte, wie Marignac in 5. die Synthese des Wismutsulfats aus, doch ging er dabei nicht vom Wismutoxyd, sondern, wie Lagerhjelm in 1., vom metallischen Wismut aus. Das sorgfältig gereinigte Metall wurde unter Vermeidung eines Verlustes in Salpetersäure gelöst und nach mehrmaligem Eindampfen mit Schwefelsäure wurde das erhaltene Sulfat durch viele Wochen fortgesetztes Erhitzen im elektrischen Widerstandsofen bei 380° von überschüssiger Schwefelsäure vollständig befreit. Das Gewicht der in einem Wägeglas verschlossenen Platinschale mit dem Wismutsulfat wurde oft erst nach $1^1/_2$ Monate dauerndem Erhitzen konstant gefunden. Es ist sehr zu bedauern, daß in dieser mühevollen Untersuchung die obige Wägung nur gegen Metallgewichte und nicht nach der Methode der Kompensation gegen ein gleiches Platin- und Glasgefäß ausgeführt wurde. Auch fehlt jegliche Andeutung einer Vakuumkorrektion.

Der Verfasser führte sechs Versuche aus, bei denen die Quantitäten Wismutmetall 2,2028—5,79241 g, diejenigen des erhaltenen Sulfats 3,72745 bis 9,79987 g betrugen. Aus dem Verhältnis $2\,Bi : Bi_2(SO_4)_3$ ergibt sich im Mittel das Atomgewicht des Wismuts zu **Bi = 208,07.** Die einzelnen Versuche ergaben die Werte Bi = 207,93—208,27 und dieselben sind um den Mittelwert ziemlich gleichmäßig verteilt.

14. Kužma, 1907 (Privatmitteilung). Herr Privatdozent Dr. Kužma ist seit mehreren Jahren in meinem Laboratorium mit der Bestimmung des Atomgewichts des Wismuts beschäftigt. Es zeigte sich dabei, daß kaum ein anderes Element so wenige zur Atomgewichtsbestimmung geeignete Verbindungen aufweist, wie das Wismut. Bis jetzt wurden brauchbare Resultate nur durch Umwandlung des Wismutoxyds in das Wismutsulfat erhalten. Da aber die Temperatur, bei welcher das Wismutsulfat die überschüssige Schwefelsäure verliert, der Temperatur, bei welcher sich das normale Sulfat zu zersetzen beginnt, sehr nahe liegt und außerdem das Verjagen des Säureüberschusses sehr viel Zeit erfordert, so wurde der genannte Prozeß im luftverdünnten Raume ausgeführt, wobei schon unter 200° das normale Sulfat erhalten werden konnte. Die bisher erhaltenen Resultate ergaben im Mittel das Atomgewicht

Bi = 208,0 und die einzelnen Zahlen weichen von dieser Zahl um weniger als ± 0,10 ab. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis		Atomgew. Bi =
Lagerhjelm	1812—14	2 Bi : Bi_2O_3		210,9—212,9
		2 Bi : Bi_2S_3		215,2
		2 Bi : $Bi_2(SO_4)_3$		212,4
Schneider	1851	2 Bi : Bi_2O_3		208,00
			bessere Resultate	208,04*
Dumas	1859	$BiCl_3$: 3 Ag		210,89
Marignac	1883	Bi_2O_3 : 2 Bi	als Maximum	208,6
		Bi_2O_3 : $Bi_2(SO_4)_3$		208,16
			bessere Resultate	208,06*
Löwe	1883	2 Bi : Bi_2O_3		207,84
Bailey	1887	Analyse des Sulfats		(208,9)
Classen	1890	2 Bi : Bi_2O_3		208,90
Schneider	1894	2 Bi : Bi_2O_3		208,04*
Adie	1903	?		(208,8)
Birckenbach	1905	2 Bi : Bi_2O_3		208,05*
Mehler	1905	$BiBr_3$: 3 AgBr (Ag = 107,934)		208,05
Janssen	1906	2 Bi : $Bi_2(SO_4)_3$		208,07*
Kužma	1907	Bi_2O_3 : $Bi_2(SO_4)_3$		208,0±0,1*

Schlußfolgerungen.

Clarke („Recalculation") berechnete aus allen bis 1897 ausgeführten Versuchen das Atomgewicht des Wismuts zu Bi = 208,55 und nach Ausschluß der Resultate der Versuche von Dumas und von Classen erhielt er Bi = 208,11. Die internationale Atomgewichtskommission nahm bis Ende 1906 die Zahl Bi = 208,5 an und es ist zu bedauern, daß sie dieselbe nicht bereits früher, sondern erst nach dem Erscheinen der drei zuletzt zitierten Dissertationen, durch die wahrscheinlicher richtige Zahl Bi = 208,0 ersetzte.

Wir haben in der obigen Übersicht die uns als der Wahrheit am nächsten liegend scheinenden Zahlen mit einem Sternchen bezeichnet und betrachten den Wert Bi = 208,0 als wahrscheinlich richtig. Gleichzeitig möchten wir aber betonen, daß eine von einem erfahrenen Chemiker mit den modernsten Mitteln und nach tadellosen modernen Methoden ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Wismuts sehr notwendig erscheint.

Als Atomgewicht des Wismuts nehmen wir die Zahl

Bi = 208,0 (II—III)

an, mit einer Unsicherheit, deren Größe noch nicht genau angegeben werden kann, wohl aber höchstens nur einige Einheiten der ersten Dezimalstelle betragen mag.

Brauner.

1) Siehe Allgemeine Bemerkungen über Atomgewichte in den Bänden II, 2, S. 26; III, 1, S. 4; III, 3, S. 4.
2) Stromeyer, Pogg. Ann. 28, 548, 1832.
2a) Arppe, K. Vet. Akad. Handl. 1842.
3) Thomson, Proc. Glasgow Phil. Soc. 1841—42, 4.
4) Heintz, Pogg. Ann. 43, 55, 1844.
5) Wilujew, Über das Atomgewicht des Wismuts, St. Petersburg 1849, 32 S.
6) Lagerhjelm, K. Vet. Akad. Handl. 1813, 224; Annals of Philosophy 4, 358 1814; Schweiggers Journal 17, 416, 1816.

7) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., 3. Bd. 1216 (1845).
8) Schneider, Pogg. Ann. **82**, 303, 1851.
9) Dumas, Ann. chim. phys. (3) **55**, 176; Liebigs Ann. **113**, 30.
10) Marignac, Oeuvres Complètes II, 713—724, 1883.
11) Löwe, Zeitschr. anal. Chem. **22**, 498, 1883.
12) Bailey, Journ. Chem. Soc. 1883, 676.
13) Classen, Berichte **23**, 938, 1890.
14) Schneider, Journ. prakt. Chem. (2), **50**, 461, 1894.
15) Schneider, daselbst (2) **42**, 553.
16) Classen, daselbst (2) **43**, 133.
17) Schneider, daselbst (2) **44**, 23.
18) Adie, Proc. Cambridge Phil. Soc. **12**, III, 240; C. B. 1903, II, 1309.
19) Birckenbach, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1905, 60 Seiten.
20) Mehler, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1905, 40 Seiten.
21) Mehler, Sitzungsberichte der physikalisch-medizinischen Sozietät in Erlangen. 37. Bd. für 1905. Erlangen 1906, Seite 343—378.
22) Janssen, Inaugural-Dissertation, Erlangen 1906, 49 Seiten.

Wismut.

Historisches. Sichere Nachrichten über das Wismut stammen erst aus dem 15. Jahrhundert. Die Ansicht, daß das Wismut zu den von den Orientalen unter dem Namen Markaschîta (Markasit) bezeichneten Metallen oder Erzen gehört habe, ist nach G. Hoffmann[1]) unbegründet. In seinem letzten Testamente spricht Basilius Valentinus vom Wismut und stellt es zwischen Zinn und Eisen; er hält es für ein dem Zinn entsprechendes Halbmetall. Für ein solches hält es auch Paracelsus, der es Wisemat nennt, während Agricola es als ein wahres Metall ansieht und mit den Namen Bisemuthum oder plumbum cinereum bezeichnet. Später ist das Wismut häufig mit anderen Metallen verwechselt worden, so von Libavius (1600) mit dem Antimon und von Lemery in seinem cours de chymie 1675 mit dem Zink. Genauere Untersuchungen über das Wismut stammen erst von Pott (1739), Geoffroy (1753) und vor allem von Bergman.[2]) Über die Entstehung des Namens Wismut s. Wibel[3]) und Sadebeck.[1])

Vorkommen. Das Wismut gehört zu den selteneren Elementen und findet sich meist gediegen, auf Gängen, besonders in Gneis und als Begleiter von Cobalt- und Silbererzen vor. Seine Fundorte sind: Sachsen (Schneeberg, Annaberg, Johanngeorgenstadt, Altenberg), Reuß (bei Ullersreuth), Bayern (als Seltenheit im Fichtelgebirge, Hof, Vornwald), Württemberg (Reinerzau), Baden (Wittichen), Hessen (Bieber), Harz (Hasserode), Schlesien (Kupferberg), Böhmen (Ober-Graupen, Joachimsthal), Ungarn (Dognacska, Zalathna), Steiermark (Schladming), Kärnten (Lölling, Waldenstein), Salzburg (Weißbriachtal, Schwarzleo), Schweiz (Wallis, Turtmanntal, Annivierstal), Frankreich (Pyrenäen, Corrèze), England (Cornwall, Devonshire, Cumberland), Schottland (Stirlingshire), Norwegen (Modum im Stift Christiania), Schweden (Tunaberg, Nordmarken, Dalarne, Helsingland), Rußland (Transbaikalien), Nordamerika (Canada, Connecticut, South Carolina, Colorado, Mexiko), Südamerika (Bolivia, Illampa, Oruro, Chile), Australien (Tasmania, Victoria, New South Wales, Queensland, South Australia), Afrika (Niguib, Hauneib).[4]) Natürliche Wismutverbindungen kommen nur in geringeren Mengen vor. Als Sulfide, Sulfosalze u. dergl. beschreibt Hintze[4]): Wismutglanz (Bi_2S_3), Selenwismut (Bi_2Se_3), Tellurwismutgruppe (Bi_2Te_3, Bi_2Te_2S, Bi_4S_3Te, Bi_3Te_2, $Bi_3Te(S, Se)$), Wismutsilber $Ag_{12}Bi$ (?), Kallilith ($Ni(SbBi)S$), Alloklas ($(CoFe)(AsBi)S$), Wismut-Skutterudit ($Co(As, Bi)_3$)*), Hauchecornit ($(Ni, Co)_7(S, Bi, Sb)_8$), Chiviatit ($Pb_2Bi_6S_{11}$), Cuprobismut ($Cu_6Bi_8S_{15}$), Rézbányit ($Pb_4Bi_{10}S_{19}$), Matildit (Plenargyrit) ($Ag_2Bi_2S_4$), Emplektit ($Cu_2Bi_2S_4$), Galenobismutit $PbBi_2S_4$, Alaskait $(PbAg_2Cu_2)Bi_2S_4$, Selenblei-

*) Auch $(NiCoFe)(AsBi)_3$ ist beschrieben worden.

wismutglanz ($Pb_2Bi_4S_5Se_2$), Schirmerit ($(Ag_2Pb)_3Bi_4S_9$, Klaprothit ($Cu_6Bi_4S_9$), Kobellit ($Pb_2(Bi, Sb)_2S_5$), Cosalit ($Pb_2Bi_2S_5$), Schapbachit ($(Pb, Ag_2)Bi_2S_4$), Wittichenit (Cu_3BiS_3), Nadelerz ($(Pb, Cu_2)_3Bi_2S_6$), Lillianit ($Pb_3Bi_2S_6$), Tapalpit $Ag_3Bi(S, Te)_3$, Beegerit ($Bi_2S_9Pb_6$). Von anderen Mineralgruppen erwähnt Groth[5]): Wismutocker Bi_2O_3, Daubreit (unreines Wismutoxychlorid), Bismutosphärit ($CO_3(BiO)_2$), Wismutspat, Waltherit, Montanit ($(Bi(OH)_2)_2TeO_4$), Uranosphärit ($U_2O_7(BiO)_2 \cdot 3H_2O$), Atelestit ($AsO_4(BiO)_2Bi(OH)_2$), Rhagit ($(AsO_4)_4Bi(BiO)_9 \cdot 8H_2O$), Mixit ($(AsO_4)_5BiCu_{10}(OH)_8 \cdot 7H_2O$), Walpurgin ($As_4C_{28}Bi_{10}(UO_2)_3 \cdot 10H_2O$), Eulytin (Agricolit) ($Bi_4(SiO_4)_3$), Bismutoferrit ($Bi_2Fe_4Si_4O_{17}$), Pucherit $BiVO_4$. Ein Teil der hier geschriebenen Formeln erscheint so wenig durchsichtig, daß man daran zweifeln muß, ob es sich um wirkliche chemische Individuen handelt. Über wismuthaltige Pyrite von Agordo berichten Piutti und Stoppani.[6]) Radioaktiver Kolm von Västergötland und Nerike zeigt einen Gehalt an Wismut.[6a])

Charakteristik des Wismuts. Das Wismut findet im periodischen Systeme der Elemente seinen Platz als Endglied der Stickstoffgruppe und steht zu den in der Vertikalen vor ihm stehenden Elementen Arsen und Antimon in Analogie. In thermochemischer Beziehung steht es dem Antimon recht nahe, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$$2\,Sb + 3\,O + 3\,H_2O = 2\,Sb(OH)_3 + 167{,}4\ Cal$$
$$2\,Bi + 3\,O + 3\,H_2O = 2\,Bi(OH)_3 + 138{,}2$$
$$2\,Sb + 3\,Cl_2 = 2\,SbCl_3 + 91{,}4$$
$$2\,Bi + 3\,Cl_2 = 2\,BiCl_3 + 90{,}0$$
$$2\,Sb + O_2 + Cl_2 = 2\,SbOCl + 179{,}6$$
$$2\,Bi + O_2 + Cl_2 = 2\,BiOCl + 176{,}4$$

Entsprechend der allgemeinen Regel zeigt es als letztes Glied der Reihe mit dem höchsten Atomgewichte die basischen Eigenschaften am stärksten ausgeprägt. Daher bildet das Wismut hauptsächlich positive Ionen; doch vermag das Wismut vielleicht auch im Wismutkalium (s. S. 650) den negativen Bestandteil einer Verbindung zu bilden. Als Kation bildet das Wismut vor allem das farblose, dreiwertige $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$. Außerdem scheinen sauerstoffhaltige Kationen von der Formel $BiO^{\cdot}$ (Bismutyl) und $BiOH^{\cdot\cdot}$ auftreten zu können, z. B. im basischen Nitrat $BiONO_3$ und in organischen Verbindungen wie den Phenolwismutverbindungen $BiOHC_6H_4O_2$.[7]) Das Wismution und die eben erwähnten sauerstoffhaltigen Kationen sind sehr schwach und bilden daher mit Hydroxylionen äußerst schwer lösliche Verbindungen, deren Bildung aus den Salzen schon durch Hydrolyse leicht vor sich geht. Das Wismution bildet seiner Schwäche entsprechend komplexe Kationen und Anionen. Von den Kationen seien hier beispielsweise die des Wismuts mit Ammoniak (s. S. 653) erwähnt, von den Anionen die mit den Halogenen. Mit organischen Verbindungen vermag sich das Wismut ebenfalls zu Komplexen zu vereinigen. Thibault[8]) beschreibt eine Wismutgallussäure und eine Wismutprotokatechusäure, Hofmann und Gonder[9]) erwähnen komplexe Wismutthioharnstoffverbindungen und Rosenheim und Davidsohn[10]) Wismutthioglykolsäureanionen. Außer den dreiwertigen Wismutionen vermag das Wismut noch als fünfwertiges und vielleicht auch als vierwertiges und zweiwertiges Element zu fungieren. Beispiele für die Fünfwertigkeit liefern die von Michaelis[11]) und später von Gillmeister[12]) beschriebenen metallorganischen Verbindungen $BiCl_2(C_6H_5)_3$, $BiBr_2(C_6H_5)_3$, $Bi(C_6H_4CH_3)_3(NO_3)_2$ u. ä. Zweiwertig erscheint es anscheinend in den Verbindungen vom Typus BiO

(oder Bi_2O_2) (s. S. 647 ff.). Diese Verbindungen sind nicht sehr beständig und werden durch Wasser (z. T. auch schon an der Luft) in die höheren Wismutverbindungen unter Abscheidung von Metall zersetzt. Vierwertig würde das Wismut in dem häufig erwähnten, aber nicht sicher festgestellten Oxyd BiO_2 und seinen Hydraten auftreten. Entsprechend seiner vorwiegend positiven und sehr schwach negativen Natur vermag das Wismut sich mit Wasserstoff nicht mehr zu vereinigen. Die Verbindungen des Wismutions mit den Halogenen, Nitrat, Sulfat, Phosphat zeigen die charakteristischen Eigenschaften der Metallsalze, aus denen, wie schon erwähnt, durch Hydrolyse basische Salze entstehen. Die Verbindung mit Schwefel ist in verdünnten Säuren schwer löslich, so daß das Wismut in eine analytische Gruppe mit Kupfer und Silber gehört, zwischen denen es auch in der Spannungsreihe steht (s. S. 645); seine Elektroaffinität ist gering, es nähert sich also bereits den edlen Metallen. Der stark metallische Charakter des Wismuts tritt auch in seiner Fähigkeit, Legierungen zu bilden, hervor.

Darstellung des Metalls. Die ursprüngliche Gewinnung des Metalls beschränkte sich darauf, durch Schmelzen bei niederer Temperatur — Aussaigern — das freie Metall aus den grobgepochten Erzen zu gewinnen. Die Rückstände, die außer nicht unbedeutenden Mengen von Wismut und Wismutverbindungen vor allem Cobalt enthalten, wurden auf Smalteglas verarbeitet, wobei das Wismut unter der Cobaltverbindung sich ansammelte und durch nochmalige Saigerung teilweise gewonnen werden konnte. Wegen seiner Unvollkommenheit ist auf den sächsischen Blaufarbenwerken, welche die größten Wismutmengen produzieren, diese Methode aufgegeben und durch ein Röstverfahren ersetzt worden. Die im einzelnen etwas verschiedenen Verfahren kommen wesentlich darauf heraus, daß durch das Rösten der Schwefel und ein Teil des Arsens entfernt werden. Beim Schmelzen der Röstrückstände mit Eisen, Kohle und Schlacken werden zwei Schichten gebildet, eine leichtere, hauptsächlich cobaltarsenidhaltige, und eine schwerere, die metallisches Wismut enthält und, weil leichter schmelzbar, länger flüssig bleibt, so daß sie durch Abstich gewonnen werden kann. Um das so erhaltene Rohwismut von den gröberen Verunreinigungen zu trennen, wird es auf einer geneigten Eisenplatte geschmolzen, von der es leichter abfließt, als die es verunreinigenden, schwerer schmelzbaren Schwermetalle, während sich ein Teil des Arsens verflüchtigt. Dieses Raffinatwismut kommt unter dem Namen Wismutbrode in den Handel.[13])

Um ganz reines Wismut zu erhalten, sind verschiedene Methoden empfohlen worden, die zum großen Teil auf dem geringeren Verbindungsbestreben des Wismuts gegenüber dem seiner Verunreinigungen beruhen. Nach Quesneville wird das rohe Wismut mit Kalisalpeter und Kochsalz, nach Werther mit Soda und Schwefel geschmolzen, während Thürach an Stelle des Salpeters Kaliumchromat verwendet[13]) oder Soda und Kaliumchlorat benutzt[14]). Smith[15]) reinigt durch Schmelzen mit Cyankalium und Schwefel, Méhu[16]) verflüchtigt durch Erhitzen zuerst Arsen und Schwefel, und reinigt den Rückstand durch Schmelzung mit Soda, Kohle und Weinstein. Tamm[13]) trennt das Wismut vom Arsen durch Schmelzen mit Eisen, wodurch Arseneisen und Wismut entstehen. Die Trennung vom Antimon wird durch Zusatz von Wismutoxyd bewirkt, indem das Antimon oxydiert, das Wismutoxyd reduziert wird. Nach Matthey[23]) kann Wismut von Arsen durch Verflüchtigung des letzteren befreit werden. Zur Entfernung von Antimon erhitzt

man an der Luft auf 458°, wobei sich das Antimon als mechanisch entfernbare Masse auf dem geschmolzenen Wismut abscheidet. Schwefel wird durch Schmelzen mit Schmiedeeisen oder Kohle beseitigt. Wismut wird von Kupfer dadurch befreit, daß Wismutsulfid durch alkalische Flußmittel und Kohle zu Metall reduziert wird, aber nicht das Kupfersulfid. Auf ähnlichem Prinzip beruht die Trennung des Kupfers vom Wismut nach Matthey[21]), der das Gemenge mit Wismutsulfid oder Schwefelnatrium behandelt, wodurch Kupfersulfid in die Schlacke übergeführt wird.[17]) Durch Schmelzen mit Salpeter wird auch das zu pharmazeutischen Zwecken verwendete (arsen-, schwefel-, selen-, tellurfreie) Wismut gewonnen.[18]) Auf nassem Wege gelingt die Oxydation durch Salpetersäure. Käufliches Wismut wird in Salpetersäure gelöst, durch Wasser gefällt und das basische Nitrat reduziert. Zur Trennung von Arsen wird nach Schneider[19]) das Handelswismut in Salpetersäure auf 75—90° erwärmt, wobei unlösliches Wismutarseniat entsteht, während die abfiltrierte Lösung zur direkten Gewinnung von reinem Wismut dienen kann. — Auf dem Verhalten der Wismutlegierungen bei der Verflüssigung beruhen die Trennungen des Wismuts von Silber und Blei. Bei fraktionierter Kristallisation von silberhaltigem Wismut erstarrt zuerst das silberärmste Wismut[20]), ebenso das bleiärmste Wismut bei der Trennung vom Blei.[21]) Kupfer und Silber können dem Wismut durch Zink entzogen werden, indem sich Zinksilber- und Zinkkupferlegierungen bilden (Mrazek[13]) und Knörtzer[22])). Thürach[14]) benutzte zur Reindarstellung die Fällung des Wismuts als schwer lösliches Oxalat, das durch Erhitzen in Wismut und Kohlenoxyd zerfällt. Löwe[24]) erhielt reines Wismut durch Lösung von Wismuthydroxyd in glyzerinhaltiger Natronlauge. Ein Zusatz von Traubenzucker zu dieser Lösung reduziert beim Stehen in der Kälte Kupfer- und Silberverbindungen, beim Erwärmen fällt Wismut als schwammiger Niederschlag, während Zink und ähnliche Metalle gelöst bleiben. Classen[25]) empfiehlt zur Gewinnung von ganz reinem Wismut die elektrolytische Abscheidung.

Kristallographische Eigenschaften des Metalls. Das Wismut ist ein rötlichweißes, stark glänzendes Metall. Es ist sehr spröde, läßt sich leicht pulvern und bei vorsichtigem Hämmern etwas dehnen. Es kristallisiert in Rhomboedern[26, 26a]), welche auch künstlich zu erhalten sind, besonders wenn man das unter Zusatz von Salpeter geschmolzene Metall langsam abkühlen läßt und nach Bildung einer festen Oberfläche durch Zerstoßen derselben den flüssigen Inhalt abgießt.[27]) Stolba[28]) erhielt trigonale, dünne, biegsame Platten von Wismut durch Abkühlen von geschmolzenem Metall und Abgießen des flüssigen Anteils, als sich an der Oberfläche Kristalle zu bilden begannen. Unter sehr starkem Drucke ist das Metall wie Stahl und selbst unter dem Mikroskop kaum kristallinisch.[29]) Das sogenannte amorphe Wismut erhält man durch Erhitzen des reinen Metalls in Stickstoff und Kondensation der grünen Dämpfe als grauen Staub, der aus mikroskopischen Kügelchen besteht und ca. 0,4 % Bi_2O_3 (wohl aus dem Sauerstoffgehalt des Stickstoffs) und 99,6 % Bi enthält.[30])

Kolloidales Wismut. Obgleich von Tanatar durch thermochemische Messungen die Existenz des Wismutoxyduls sichergestellt ist (s. S. 648), sind doch vorher Substanzen, die sich teils als Gemische von Metall mit Wismutoxyd, teils von Metall mit anderen Körpern erwiesen haben, für Wismutoxydul respektiv Bismutosalze gehalten worden. Da die Frage in enger Beziehung zum Hydrosol des Wismuts steht, soll hier, soweit das letztere mit im Spiele

ist, auf dieselbe kurz eingegangen werden. R. Schneider hat im Jahre 1853[30a]) eine Darstellung des zinnsauren Wismutoxyduls angegeben, welche darauf beruht, daß in neutraler Lösung 1 Mol weinsaures Wismutoxydkali oder -natron mit einer ebenfalls durch Alkali neutralisierten weinsäurehaltigen Lösung von 1 Mol Zinnchlorür reduziert, und die erhaltene undurchsichtige braune Flüssigkeit mit Natriumcarbonat gefällt wird. Vanino und Treubert[30b]) haben dann darauf hingewiesen, daß in der braunen Flüssigkeit höchstwahrscheinlich Wismut als Hydrosol, keinesfalls aber als Oxydulsalz vorhanden sei und machten namentlich letztere Behauptung durch Analogieschlüsse und Analysen wahrscheinlich. Bald darauf hat Lottermoser[30c]) den Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht dadurch erbringen können, daß er nachwies, daß die nach der Schneiderschen Vorschrift dargestellte, oder auch eine in schwach ammoniakalischer Lösung mit Hilfe von Zitronensäure gewonnene braune Flüssigkeit, in welcher die Reagenzien im Verhältnisse $Bi_2O_3 : SnO$ enthalten waren, noch $^2/_3$ des Gesamtwismutgehalts als Oxydsalz enthält, da nach Ausfällung des braunen Körpers die überstehende klare Lösung noch so lange Reduktion erfährt, bis die dem Verhältnisse $Bi_2O_3 : 3SnO$ entsprechende Menge an Zinnoxydulsalz in Reaktion getreten ist. Es würde natürlich in der Lösung keine Reduktion mehr eingetreten sein, wenn die Reaktion dem Schema $Bi_2O_3 + SnO \longrightarrow 2BiO + SnO_2$ entsprechend verlaufen wäre. Es sind dann von demselben teils schon früher[30d]), teils in der angeführten Abhandlung genaue Vorschriften zur Gewinnung des Hydrosols des Wismuts, welches aber nicht rein, sondern gemischt mit dem Hydrosol des Zinndioxyds, also als Wismutzinnsäurepurpur erhalten wird, gegeben worden, welche darauf beruhen, daß sich sowohl Wismut als auch Zinnoxydulsalze mit Hilfe von hydroxylhaltigen organischen Säuren (Zitronen- und Weinsäure) in neutrale Lösung, offenbar unter Bildung von Doppel- resp. Komplexsalzen, bringen lassen, und dann die bei der Reduktion entstehende Zinnsäure das Schutzkolloid abgibt, welches den Übergang des Hydrosols des Wismuts in das Gel in so konzentrierter Elektrolytlösung, wie der angewendeten, verhindert, von ihm sich dann aber selbstverständlich auch nicht trennen läßt, ohne daß dieser Übergang einträte.

Ein ganz ähnliches Verfahren hat Vanino[30e]), ausgehend von den Schneiderschen Arbeiten, ebenfalls angegeben. Dann haben Gutbier und Hofmeier[30f]) das Hydrosol des Wismuts darzustellen versucht, haben aber nur bei Anwesenheit von Gummilösung mit unterphosphoriger Säure in der Hitze Reduktion der schwach salzsauren Wismutsalzlösung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit wahrnehmen können, die beim Abkühlen wieder vollkommen farblos wird und erst bei neuerlicher Erwärmung der Lösung wieder vorübergehend Reduktion erleidet.

Später ist dann das Hydrosol des Wismuts nur durch elektrische Zerstäubung dargestellt worden, und zwar gehen diese Versuche aus zunächst von der vielfach mit Erfolg angewendeten, von Bredig[30g]) entdeckten Methode der Zerstäubung der Kathode im elektrischen Lichtbogen unter Wasser und zweitens der von Bredig und Haber[30h]) zuerst angewendeten Methode der Zerstäubung der Kathode bei Elektrolyse mit Gleichstrom in Alkalilauge oder verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt. Zwar führt die zweite Zerstäubungsmethode offenbar meist deshalb nur zu feinen Suspensionen und nicht dem Hydrosol, weil eben in verhältnismäßig hochkonzentrierter Elektrolytlösung gearbeitet werden muß, doch ist dieselbe bei einigen Elementen der

Schwefelgruppe hier aber in reinem Wasser mit Erfolg zur Hydrosoldarstellung von Erich Müller[80i]) verwendet worden und beruht wahrscheinlich auf Zersetzung von primär gebildeten Natrium- resp. Wasserstofflegierungen der betreffenden Elemente. In der hier zu behandelnden Elementengruppe käme diese Methode in Betracht für Arsen, Antimon und Wismut. Eine Wismutkathode bedeckt sich mit schwarzem Pulver, und der Elektrolyt wird mit staubförmigem Metall und reichlichen Metallflittern erfüllt, während Bredig und Haber im Zweifel sind, ob bei Arsen und Antimon die „von der Kathode ausgehenden dunklen Massen im Entstehen bereits festen Aggregatzustand besitzen oder zum Teil dunkle Lösungen sind, die bei weiterer Verbreitung im Elektrolyten unter Abscheidung gleichfarbigen Pulvers zerfallen". Zur Erzielung einer Zerstäubung des Metalls im Lichtbogen genügt nun erstens oft die von Bredig angewendete elektromotorische Kraft nicht, namentlich bei schwer zerstäubbaren Metallen, zu denen auch das Wismut gehört, außerdem muß auch die Stromstärke möglichst herabgesetzt werden, um bei Zerstäubung in organischen Flüssigkeiten, die natürlich immer verwendet werden müssen, wenn das Metall beträchtlich unedler als Wasserstoff ist, eine Zersetzung des Lösungsmittels, also Kohlenstoffabscheidung, zu vermeiden. Diese Bedingungen sind zunächst von Billitzer[80k]) realisiert worden, der auch feststellte, daß durch lockere Verteilung und rauhe Oberfläche die Zerstäubung unter sonst gleichen Umständen bedeutend erleichtert wird. Jedoch muß erwähnt werden, daß es F. Ehrenhaft[80l]) sogar gelungen ist, nach der einfachen Bredigschen Zerstäubungsmethode unter Verwendung von Wasser mit der spezifischen Leitfähigkeit 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ Wismut zu einem dunkelgrauen Hydrosol zu zerstäuben, welches aber nur wenige Tage beständig ist. Der Lichtbogen zeigt bei der Zerstäubung eine blaue Farbe. In neuester Zeit hat sich aber The Svedberg[80m]) alle diese Erfahrungen ausgezeichnet zunutze gemacht, indem er vor allen Dingen das zu zerstäubende Material teils als Folium zwischen schwer zerstäubbare Elektroden, z. B. aus Eisen oder Aluminium, in ein organisches Lösungsmittel, unter ähnlichen Bedingungen, wie sie auch Bredig anwendete, nur mit starker Herabsetzung der Stromstärke, brachte, wobei eine ganze Reihe kleiner Lichtbogen entsteht (erste Methode), teils in granuliertem Zustande oder als zerschnittenen Draht zwischen Elektroden, am besten aus demselben Material, einbettete und als Stromquelle die Sekundärleitung eines Funkeninduktoriums mit parallel geschaltetem Kondensator, also eine sehr hohe Spannung und ganz minimale Stromstärke anwendete. Die Zerstäubung gelingt sehr leicht, und das Lösungsmittel wird, sobald man keine aromatischen Verbindungen, sondern am besten Alkohole oder Äther der aliphatischen Reihe verwendet, nicht unter Kohlenstoffabscheidung zersetzt. Auch ohne granuliertes Material können die Elektroden auf diesem Wege zerstäubt werden, dann büßen bei der 2. Methode beide Elektroden gleichmäßig an Gewicht ein, wie nach der angewendeten Stromquelle ja auch von vornherein anzunehmen war, und zwar ist die Gewichtsabnahme unter Verwendung von Bogenstrom bedeutend größer als bei Anwendung von Glimmstrom. Nach der ersten Methode lassen sich nur leicht zerstäubbare Metalle im Hydrosol überführen, während die zweite in allen Fällen zum Ziele führt. Nach der letzteren hat The Svedberg das Ätherosol und das Isobuthylalkosol des Wismuts als braune Flüssigkeiten mit unbegrenzter Haltbarkeit gewinnen können. Lottermoser.

Burton[34a]) gibt an, daß die Teilchen in einer kolloidalen Wismutlösung

positiv elektrisch geladen sind. Durch Erhitzen von Wismutmellat $Bi_2C_{12}O_{12}$ im Vakuumrohr auf über 350° entsteht das Wismut in pyrophorischer Form.[35])

Physikalische Eigenschaften des Wismuts. Da es sehr große Schwierigkeiten bereitet, absolut reines Wismut herzustellen und anscheinend schon geringe Verunreinigungen einen sehr großen Einfluß auf die physikalischen Konstanten des Metalls haben, so sind dieselben keineswegs mit genügender Sicherheit bestimmt, und die von verschiedenen Forschern herrührenden Bestimmungen zeigen recht beträchtliche Schwankungen. Das spez. Gewicht des metallischen festen Wismuts liegt nach zahlreichen Bestimmungen zwischen 9,65 und 9,86; die am besten charakterisierte Angabe rührt von Kahlbaum, Roth und Siedler[36]) her, die für destilliertes Wismut $D^{20}/_4$ zu 9,78143 angeben. Marchand und Scheerer[29]) erwähnen, daß das spez. Gewicht des Wismuts durch starken Druck kleiner wird, während Berzelius das Gegenteil anführt. Das spez. Gewicht des amorphen Wismuts ist wahrscheinlich wegen der stärkeren Verunreinigung etwas geringer, es wird von Hérard[30]) zu 9,483 angegeben. Auch der Schmelzpunkt ist nicht mit genügender Sicherheit bestimmt. In der Literatur finden sich Temperaturangaben, die zwischen 249 bis 278° schwanken. Nach Classen[13]) ist der Schmelzpunkt des ganz reinen durch Elektrolyse gewonnenen Metalls 264°, während Mathewson[13a]) den Schmelzpunkt 273° angibt. Das amorphe Wismut, das, wie oben angegeben, stets Oxyd enthält, soll erst bei 410° schmelzen. Durch steigenden Druck wird der Schmelzpunkt des Wismuts erniedrigt. Der Einfluß des Druckes p läßt sich durch die Gleichung $\Delta t = 0{,}00386\ (p - 1)$ zum Ausdruck bringen.[37]) Wismut nimmt unter starkem Druck einen allotropen Zustand an, den man als den „fließenden" bezeichnen kann. Die thermodynamischen Bedingungen der Umwandlung und des Gleichgewichts sind speziell für diesen Fall von Duhem[38]) abgeleitet worden. Das geschmolzene Metall scheint leicht Unterkühlungserscheinungen zu zeigen, so daß sein Erstarrungspunkt von Lüdeking[39]) zu 260—261° (also niedriger wie der Schmelzpunkt nach Classen oder Mathewson) angegeben wurde. Das Wismut dehnt sich beim Übergange vom flüssigen zum festen Zustande beträchtlich aus, so daß die Dichte des flüssigen Metalls größer als die des festen ist. Nach Töpler[40]) beträgt die Volumenänderung 3,27 % oder $k_\lambda = 0{,}0034$ pro Gramm. Diese Ausdehnung findet plötzlich beim Erstarrungspunkte statt. Das geschmolzene Metall soll, entgegen einer Notiz von Vincentini[41]), nach Lüdeking[42]) bei 270° ein Dichtemaximum bei dem spez. Gew. 10,055 zeigen. Das Wismut würde sich in diesen Erscheinungen also analog dem Wasser verhalten. Der Ausdehnungskoeffizient des kristallisierten Wismuts beträgt bei 40° nach Fizeau[43]) in der Achse 0,00001621 und normal dazu 0,00001208[43a]). Die Härte des Metalls wurde von Rydberg[44]) zu 2,5 der Mohsschen Härteskala angegeben. Die absolute Festigkeit ist pro Gramm gegossenen Metalls 1315—2630 kg, gehämmerten oder gewalzten Metalls 1775—2650 kg, für hartgezogenen Draht 2745—5075 kg und für geglühten Draht 2170—2290 kg. Wismut ist ein schlechter Wärmeleiter. An Wismutprismen ist die Wärmeleitfähigkeit parallel zur kristallographischen Achse am kleinsten und senkrecht dazu am größten. Der Mittelwert des Verhältnisses beider beträgt 1,342 und nach späteren Untersuchungen 1,368.[45]) Die Angaben über die spezifische Wärme schwanken. Die älteste Bestimmung von Dulong und Petit hatte den Wert 0,0288 ergeben; spätere Versuche von Neumann, Potter,

Regnault und Kopp hatten Werte zwischen 0,027 und 0,039 geliefert. Neuere Untersuchungen über die spezifische Wärme des Wismuts rühren von Aubel[46]), der sie bei elektrolytisch hergestelltem Metall als Mittel von 10 Bestimmungen zwischen 21,7 und 61,6° zu 0,0318 bestimmte, und von Kahlbaum, Roth und Siedler[36]) her, welche die spez. Wärme des destillierten Metalls zu 0,03055 angeben. Nach diesen Werten folgt das Wismut dem Gesetze von Dulong und Petit. Das Wismut ist ein guter Leiter der Elektrizität. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt in rezipr. Ohm (cm³):

Temp.	Zustand	Leitfähigkeit	
0°	fest	$0{,}929 \cdot 10^4$	(Lorenz[275]))
100°	„	$0{,}630 \cdot 10^4$	
0°	hart	$0{,}909 \cdot 10^4$	(von Aubel[276]))
0°	weich	$0{,}926 \cdot 10^4$	
271°	fest	$0{,}364 \cdot 10^4$	(Vassura[277])).
271°	flüssig	$0{,}781 \cdot 10^4$	

Weitere Literatur über die Leitfähigkeit des Metalls[278]):

Durch Nachbarschaft eines Radiumbromidpräparats wird der elektrische Widerstand des Metalls sehr beträchtlich erhöht.[47]) Der elektrische Widerstand von ganz reinem (elektrolytisch dargestelltem) Wismut nimmt regelmäßig mit der Temperatur ab. Dagegen zeigt ein auf chemischem Wege dargestelltes, geringe Verunreinigungen enthaltendes Metall bei —80° ein Minimum seines Widerstands.[48]) Im Magnetfelde wächst der Widerstand des Wismuts.[279]) Bei einer Feldstärke von 20000—23000 [cm, g] erreicht der Widerstand bereits das Doppelte seines Ausgangswertes. Diese Änderung ist eine hyperbolische Funktion der Feldstärke und eine Sinusfunktion des Winkels, den die Ebene einer Wismutspirale mit den Kraftlinien bildet.[49, 49a]) Die Änderung des Widerstands im Magnetfelde ist von der Temperatur abhängig und wird um so größer, je tiefer die Temperatur ist. Das Wismut verhält sich hierin ganz abweichend von anderen Metallen, auf die ein magnetisches Feld nur geringen Einfluß übt.[48]) Taucht man 2 Wismutelektroden in dieselbe Flüssigkeit (Wismutchlorür, Salzsäure), so erhält man eine nach Tausendstel Volt messende Potentialdifferenz, wenn sich die eine Elektrode in einem magnetischen Felde befindet. Der Strom fließt vom magnetischen zum unmagnetisierten Metall.[50]) Auch das thermische Leitvermögen des Wismuts wird im Magnetfelde — wenn auch nicht so stark wie das elektrische — vermindert.[51]) Genau untersucht ist der Halleffekt des Wismuts und seine Abhängigkeit von der Temperatur.[52]) Ganz dünne galvanisch niedergeschlagene Wismutplatten zeigen nur ein ganz geringes Hallphänomen. Es scheint zwischen gegossenen und galvanisch niedergeschlagenen Platten ein Unterschied zu bestehen.[53]) Der Magnetisierungskoeffizient ist nach Meslin[55a]) für kristallisiertes Wismut $1{,}39 \cdot 10^{-6}$ und für geschmolzenes $1{,}42 \cdot 10^{-6}$. Die Magnetisierungszahl des Metallpulvers wird von St. Meyer[55]) zu $-5{,}25 \cdot 10^{-6}$ bei 15° angegeben. Ein zylindrischer Wismutstab stellt sich senkrecht zur Richtung des magnetischen Feldes; Wismutkugeln nehmen im magnetischen Felde die Stellung der maximalen Permeabilität an. Gibt man ihnen eine Torsionsbewegung, so halten sie bei Erregung des Feldes in dieser Stellung an.[55a]) Das Wismut bildet das negative Ende der thermoelektrischen Spannungsreihe. Durch Einwirkung eines magnetischen Feldes wird das thermoelektrische Verhalten des Wismuts geschwächt.[56]) Über thermomagnetische und thermoelektrische Eigenschaften des Wismuts s. a. Lownds.[57]) Das Verhalten des Wismuts als Anode

ist von Elbs und Thümmel[58]) untersucht worden. Wenn Kochsalzlösung als Elektrolytflüssigkeit dient, so tritt in verdünnten Lösungen hydrolytische Spaltung des gebildeten Wismutchlorids auf; ist die Kochsalzlösung 6 normal, so erfolgt zwischen 20° und 100° klare Auflösung, indem die aktive Menge der Wismutionen durch Chloridkomplexbildung stark erniedrigt wird. In Natriumsulfat als Elektrolytlösung wird der Strom sofort unterbrochen, indem sich die Anode mit einer nicht leitenden Haut bedeckt; Wismut löst sich nicht. In verdünnter Salzsäure als Elektrolytlösung bedeckt sich die Anode mit Oxychlorid, was aber den Strom nicht hindert; in 3 normaler Salzsäure bleibt die Anode blank. In Schwefelsäure bedeckt sich die Anode mit einer grauen Haut, und der Strom hört auf. Die Bildung von Abkömmlingen eines 5 wertigen Wismuts konnten dabei niemals beobachtet werden.

Spannungsreihe. Neumann[59]) fand folgende Spannungswerte an elektrolytisch hergestellten Wismutstäben gegenüber der 1 n Kalomel-Elektrode:

	1 n Nitrat	1 n Chlorid	1 n Sulfat	
	0,060	0,145	0,070	Volt
somit ε_h	0,343	0,428	0,353	„

Die Lösungen wurden durch Auflösen von je 1 Mol des Salzes in 1 Liter Wasser hergestellt. Dabei schied sich ein Teil des Wismuts hydrolytisch ab. Die Messungen wurden in der klaren, sauren Lösung vorgenommen. Da jedenfalls die Dissoziation der Salze eine sehr unvollkommene, aber für das Nitrat am normalsten sein dürfte, so kann man für das elektrolytische Potential des Wismuts nur die Angabe $\varepsilon_h > 0{,}34$ machen. Darnach würde das Wismut in der Spannungsreihe zwischen den unedleren Kupfer und Arsen einerseits und den edleren Antimon und Quecksilber andererseits stehen. In der Tat wird Hg aus Quecksilberchloridlösung durch Wismut ausgefällt. Die Beobachtung (s. S. 646), daß Cu das Wismut nur unvollständig aus seinen Lösungen verdrängt, spricht dafür, daß sie einander sehr nahe stehen. Da die Dissoziation der Wismutsalze aber möglicherweise eine unvollständigere als die der Cu-Salze ist, so könnte trotzdem der elektrolytische Lösungsdruck des Wismuts geringer als der des Kupfers sein. Die Polarisation an einer Wismutelektrode bei kathodischer stationärer Wasserstoffentwicklung wurde von Tafel[60]) untersucht. Bei einer konstanten Stromdichte von 0,1 Amp. cm^2 betrug die anfängliche Spannung gegenüber einer Hg_2SO_4 / Hg-Elektrode 1,640 Volt, stieg innerhalb 20 Minuten bis auf ca. 1,670, um dann wieder auf den Anfangswert zu fallen, der nun konstant blieb. Darnach betrug die Überspannung 1,00 Volt. Andrews[60a]) hat vor vielen Jahren angegeben, daß Wismut passiv werden kann. — Als Siedetemperatur des Wismuts gaben Carnelley und Williams[61]) 1090—1600° an. Biltz und V. Meyer[62]) berichten dagegen, daß das Metall bei 1450° noch nicht flüchtig wird, dagegen bei 1700° leicht verdampft. Nach Krafft[63]) beginnt Wismut im Vakuum des grünen Kathodenlichts bei 268° zu verdampfen und siedet bei 1050°. Die Dampfdichte wurde von Biltz und V. Meyer[62]) zwischen 1600 und 1700° bestimmt und eine zwischen Bi und Bi_2 liegende Molekulargröße gefunden, woraus hervorgeht, daß die Molekeln sich im Dissoziationszustande befinden. In heller Weißglut sind die Molekeln einatomig. Wismut ist im Wasserstoffstrom destillierbar. Aus der Geltung der Troutonschen Regel schließt J. Traube[63a]), daß Wismut im flüssigen Zustande dasselbe Molekulargewicht wie im gasförmigen besitzt. In Quecksilber löst sich Wismut einatomig auf, ohne eine Verbindung zu bilden.[63b]) Das Spektrum des Wismutbogens

und Wismutfunkens ist im Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach und Konen[64]) beschrieben. Das Funkenspektrum wird durch ein magnetisches Feld beeinflußt.[65]) Über radioaktives Wismut s. z. B. Marckwald[66]) und Curie.[67])

Chemische Eigenschaften des Wismuts. Das Wismut ist bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen aber verbrennt es mit bläulicher Flamme zu Bi_2O_3. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt sich auch darin, daß es sich in lufthaltigem, kohlendioxydfreiem Wasser mit Kristallen von Oxydhydrat bedeckt. Ähnlich ist sein Verhalten gegen kalte Salzsäure, in der das Metall sich nur bei Luftzutritt löst, ohne daß eine Wasserstoffentwicklung zu bemerken ist; die Menge des gelösten Wismuts hängt nur von der Menge des anwesenden Sauerstoffs ab.[68]) Bei Rotglut vermag Wismut auch Wasser zu zersetzen. In heißer Schwefelsäure, in kalter Salpetersäure oder Königswasser entstehen farblose $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen. Nach Divers[69]) soll sich Wismut in Salpetersäure nur dann lösen, wenn etwas N_2O_3 als Katalysator zugegen ist. Chlorsäure oxydiert Wismut sehr langsam; nur ein kleiner Teil des Oxydationsprodukts ist löslich.[70]) Von geschmolzenem Ammoniumnitrat wird das Metall angegriffen, was wohl auf die Anwesenheit von freier Salpetersäure zurückzuführen ist.[71]) Mit ganz trockenem Chlorgas verbindet sich das Wismut nur sehr langsam, mit ungetrocknetem dagegen unter Feuererscheinung.[72]) Derartige katalytische Beschleunigungen durch sehr geringe Wassermengen sind bekanntlich häufig (s. S. 652). Gegen flüssiges Chlor ist das Metall sehr wenig empfindlich.[72a]) Mit Brom verbindet sich das Wismut schwierig, und mit Jod nur durch Zusammenschmelzen. Ähnlich wie mit Jod vereinigt sich Bi mit Schwefel, Selen und Tellur. Mit Stickstoff reagiert es nicht, mit Phosphor nur schwer; dagegen bildet es mit Arsen und Antimon sowie zahlreichen Metallen beim Schmelzen Legierungen, von denen einige einen sehr niedrigen Schmelzpunkt besitzen und deswegen von praktischer Bedeutung sind (Rosesches und Woodsches Metall usw.). Zinn, Zink, Cadmium, Eisen, Mangan und Magnesium schlagen das Wismut aus seiner Ionenform metallisch nieder[73]); Blei und Kupfer wirken nur unvollständig fällend[74]), während Quecksilber aus Quecksilberchloridlösung durch Wismut gefällt wird (vgl. Spannungsreihe S. 645). Wismutverbindungen können durch Wasserstoff reduziert werden. Aus Wismutsalzen fällt durch hydroschwefligsaures Natrium metallisches Wismut aus.[75])

Verwendung. Das Wismut und seine Verbindungen finden Verwendung in der Pharmazie[76]), zur Herstellung von Legierungen, zu thermoelektrischen Elementen und als Reagenzien.[76a])

Analytisches. Besonders charakteristisch für $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen ist ihre Fällbarkeit durch Wasser, dessen OH'-Ionenkonzentration ausreicht, um das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds resp. einiger basischer Salze zu überschreiten. Zusatz von Säure verhindert infolge der Zurückdrängung der OH'-Ionen die Fällung. Selbstverständlich fällen demnach alle, auch sehr schwache Basen Wismutsalzlösungen. Das gefällte Hydroxyd ist weder in Ammoniak noch in fixem Alkali löslich; ersteres entspricht der nicht großen Stärke des bekannten Wismutammoniakkomplexions, letzteres zeigt, daß das Hydroxyd keine $H^{\cdot}$-Ionen abspaltet. Schwefelionen kleiner und großer Konzentration schlagen braunes Sulfid nieder, das entsprechend der geringen Elektroaffinität des Wismuts in Säuren mit Ausnahme der oxydierenden Salpetersäure nicht löslich ist. Mit diesem Verhalten stimmt auch die Neigung zur Bildung schwer

löslicher Verbindungen überein; so entstehen z. B. Niederschläge mit J', CrO_4'' resp. Cr_2O_7'', CO_3'', PO_4''', C_2O_4'', $Fe(CN)_6'''$, $Fe(CN)_6''''$. Sehr empfindlich als Reaktion ist die durch Wasserstoffsuperoxyd beim Erwärmen bedingte Bildung eines gelben Oxyds.[77] Durch Sn⋅⋅-Ionen in alkalischer Lösung werden die dreiwertigen Wismutionen reduziert, und es fällt ein schwarzer Niederschlag (entweder Oxydul oder ein Gemenge von Oxyd und Metall s. S. 641 u. 648 aus. Vor dem Lötrohr mit Soda erhitzt ergeben Wismutverbindungen ein sprödes Metallkorn und einen gelben Beschlag von Oxyd, mit Jodkalium und Jod entsteht vor dem Lötrohr flüchtiges, intensiv scharlachrotes Jodid.[78] Die Flamme wird durch Wismut nicht sonderlich charakteristisch bläulich gefärbt.[79] Mit Brom oder konzentrierter Salzsäure betupft, geben Wismutverbindungen eine grüne Flamme.[80] Zur quantitativen Bestimmung sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden. Erwähnt seien zur gravimetrischen Bestimmung die Fällungen als Oxyd, als Oxychlorid[81], als Oxalat[82], als Metall[81,83], als basisches Formiat und Acetat[84], als Molybdat[85], als Phosphat[86] oder durch Elektrolyse.[87] Als maßanalytische Methoden wurden empfohlen die Fällung als Oxalat und Titration der Oxalationen mit Permanganat[88], Fällung als Phosphat oder Arsenat und Bestimmung des Überschusses mit Urannitrat[89], Fällung als Oxychlorid und Rücktitration der überschüssigen Chlorionen[90], Oxydation von arseniger Säure durch Wismutpentoxyd[91], Umsetzung des Sulfids mit Silbernitrat[92] oder jodometrische Chromattitration.[93,93a] Eine kolorimetrische Bestimmung, beruhend auf der verschieden intensiven Färbung einer glyzerinhaltigen Lösung von Wismutjodid, beschrieb Planès.[94] Ebenfalls eine kolorimetrische Methode, begründet auf die verschiedene Färbung eines Bleijodidniederschlags bei Gegenwart wechselnder Wismutmengen, wurde von Cloud[95] ausgearbeitet und bei kleinen Konzentrationen mit gutem Erfolge von Koninck[96] erprobt. Für größere Mengen zieht der letztere Autor die kolorimetrische Bestimmung nach der Intensität der Gelbfärbung von Wismutlösungen durch Jodkalium vor. Über die Trennung von Wismut und radioaktivem Wismut s. Giesel und Marckwald.[97]

Verbindungen des zweiwertigen Wismuts.

Die hierbei beschriebenen Verbindungen sind — wohl mit Ausnahme des Oxyduls BiO — nicht als sicher gestellt zu betrachten. Die Angaben sind zum Teil bereits recht alten Datums und machen keinen besonders zuverlässigen Eindruck. Reine Präparate sind höchstens beim Oxydul erhalten worden. Eine Neubearbeitung dieses Gebietes wäre erwünscht.*)

Wismutchlorür. Das Chlorür entsteht durch Erhitzen von fein verteiltem Wismut mit Quecksilberchlorür bei Luftabschluß, vornehmlich im geschlossenen Rohre bei 230—250°. Die Trennung des Chlorürs von dem gleichzeitig entstehenden Wismut und Quecksilber ist schwierig.[98] Nach Weber[99] bildet sich das Chlorür auch durch Erhitzen von Wismutchlorid mit Wismut bei und über dem Schmelzpunkte des Metalls. Das überschüssige Metall findet sich nach dem Erkalten als Regulus am Boden des Reaktionsgefäßes vor und kann von dem darüber liegenden Chlorür leicht getrennt werden. Auch bei vorsichtiger Einwirkung von Chlor auf Wismut entsteht Wismutchlorür, ebenso beim Erhitzen von Wismutchlorid mit Körpern, die Chlor aufnehmen können; auch durch Metalle wie Zink, Zinn, Quecksilber und Silber wird das Chlorid zu Chlorür reduziert.[99] Durch Erhitzen von

*) Ist von mir in Angriff genommen. Siehe S. 678. W. Herz.

Wismutammoniumchlorid $(NH_4)_3BiCl_6$ im Wasserstoffstrome wird Wismutchlorür gebildet, allerdings im Gemisch mit Chlorid und Chlorammonium.[98]) Erhitzen von Wismutchlorid selbst im Wasserstoffstrome gibt keine Bildung von Chlorür nach Heintz[100]) und Schneider[98]), während Muir[101]) in dieser Weise das Chlorür erhalten haben will.

Das Wismutchlorür ist in reinem Zustande kaum dargestellt worden. In unreinem Zustande ist es eine schwarze, mattglänzende, sehr hygroskopische Masse, die durch Wasser unter Bildung von Oxychlorid, in Säuren unter Bildung von Chlorid (Oxychlorid) und Wismut zersetzt wird. An feuchter Luft überzieht es sich dementsprechend mit einer weißgrauen Zersetzungsschicht. Kalilauge scheidet Wismutoxydul ab, das leicht in das Oxyd verwandelt wird. Durch Erhitzen auf ca. 300° zerfällt es in Chlorid und metallisches Wismut. Schon geringe Verunreinigungen von Wismutchlorür färben das Chlorid und seine Abkömmlinge dunkel. Weber[99]) gibt an, durch vorsichtiges Abkühlen der durch Erhitzen von Wismutchlorid mit Wismut erhaltenen Schmelze das Chlorür in nadelförmigen Kristallen erhalten zu haben.

Wismutbromür. Dasselbe ist noch nicht in reinem Zustande hergestellt worden. Wahrscheinlich entsteht es durch Erhitzen von Wismutbromid mit Wismut. Es bildet sich eine braune Masse, die bei vorsichtiger Abkühlung nadelförmige Kristalle liefert. Die braune Masse wird durch Salzsäure unter Bildung eines feinen, samtschwarzen Pulvers zerlegt.[99])

Wismutjodür. In noch höherem Maße wie bei dem analogen Bromür und Chlorür ist die Frage nach der Existenz des Jodürs BiJ_2 als eine offene zu bezeichnen. Durch Zusammenschmelzen von gleichen Teilen Wismut mit Jod und Sublimation der Schmelze bei mäßiger Temperatur erhielt Berthelot[102]) metallglänzende Blättchen, die durch Kochen mit Wasser in Oxyjodid zersetzt wurden und der obigen Formel entsprechen sollen. Auch Weber[99]) erwähnt das Jodür, das durch Salzsäure unter Abscheidung von Wismut zersetzt wird.

Wismutoxydul. Das Wismutoxydul besitzt die Formel BiO. Seine Existenz ist in älterer Zeit von Proust und Davy, in neuerer Zeit von Vanino und Treubert[103]) bestritten worden, während Berzelius[104]), Schiff[105]), Schneider[106]) und Tanatar[107]) das Bestehen des Oxyduls behaupteten.

Das Wismutoxydul soll nach Berzelius aus geschmolzenem Wismut durch Oxydation an der Luft entstehen; derselbe beschreibt auch seine Bildung durch Niederschlagen mittels eines sehr schwachen elektrischen Stromes auf einer Kathode, die in eine Lösung von Wismutnitrat taucht. Schneider[106]) gibt als Darstellung des Oxyduls das Erhitzen von Kaliumwismutsulfat im Wasserstoffstrome auf 300° an, wobei Wismutsulfid als Nebenprodukt entsteht. Am häufigsten ist die Darstellung des Oxyduls durch Reduktion von Wismutionen durch Stannoionen versucht worden, und es sind verschiedene Methoden angegeben worden, um den so gewonnenen schwarzen Niederschlag von Verunreinigungen zu befreien.[104, 106, 108]) Diese letztere Darstellungsart soll nach den freilich nicht einwandfreien Prüfungen von Vanino und Treubert[80c, 103]) kein Oxydul oder Oxydulhydrat liefern. Auch die schwarze Farbe, die eine in der Reduktionsflamme ausgeführte Lötrohrreaktion gibt, wenn man Wismut und Phosphor zusammenschmilzt, wird von Berzelius auf die Bildung von Wismutoxydul zurückgeführt. Tanatar[107]) erhielt das Oxydul durch Erhitzen des basischen Oxalats $(BiO)_2C_2O_4 = 2BiO + 2CO_2$ in einer Verbrennungsröhre und Abkühlung im Kohlensäurestrome.

Nach den älteren Angaben, die sich wohl auf mehr oder minder verunreinigtes Oxydul beziehen, sind die Eigenschaften des Oxyduls wenig charakterisiert. Es wird als schwarzes bis rotbraunes Pulver beschrieben, das je nach seinem Reinheitsgrade verschieden luftbeständig ist. Das von Tanatar[107]) erhaltene Präparat ist ein schwarzes feines Pulver, das trocken luftbeständig ist. Beim Erhitzen verglimmt es zu gelbem Oxyd. Unter kaltem Wasser zersetzt es sich langsam, rascher in kochendem. Es reduziert Fehlingsche und Permanganatlösung. Das spez. Gew. liegt bei 19° zwischen 7,153 und 7,201. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrome über den Schmelzpunkt des Wismuts zerfällt das Oxydul in Oxyd und Metall. Das Oxydul zersetzt sich mit Salzsäure nach der Gleichung $3\,BiO + 6\,HCl = 2\,BiCl_3 + 3\,H_2O + Bi + 23876$ Cal. Daß es sich hier um ein chemisches Individuum BiO handelt, kann nicht durch die Analyse erwiesen werden, da ein Gemenge von gleichen Teilen Bi und Bi_2O_3 dieselben Prozentzahlen wie BiO zeigen würde. Tanatar sucht den Beweis für die Einheitlichkeit seines Präparats durch den Hinweis zu erhärten, daß seine Eigenschaften (spez. Gew.; Wärmetönungen bei der Auflösung) andere sind, wie sie sich aus den entsprechenden Eigenschaften von Bi und Bi_2O_3 berechnen lassen. Das Oxydul und die entsprechenden Haloide werden häufig auch mit den verdoppelten Formeln geschrieben (also Bi_2O_2, Bi_2Cl_4 usw.); doch ist mir keine Tatsache bekannt, die diese Schreibweise stützt.

Anhang. Durch Zersetzung eines Oxalats $Bi_2O(C_2O_4)_2$ entsteht ein schwarzes Pulver, das die Zusammensetzung eines Suboxyds Bi_2O haben könnte. Dasselbe erweist sich aber thermochemisch und analytisch als ein Gemenge von BiO und Bi (Tanatar).

Wismutsulfür. Das Wismutsulfür hat die Formel BiS; die Schreibweise Bi_2S_2, welcher der Name Wismutdisulfid entsprechen soll, ist durch keine Tatsache begründet. Werther[109]) und Lagerhjelm[110]) geben seine Herstellung durch Zusammenschmelzen von Wismut oder Wismutsulfid mit Schwefel an. Über diese Reaktion hat Pélabon[111]) genauere Angaben gemacht, der aus der Betrachtung der Schmelzkurve von Wismut und Schwefel schließt, daß BiS entsteht und sich in geschmolzenem Zustande mit Bi zu homogenen Flüssigkeiten vereinigt, deren Erstarrungspunkte zwischen dem des Wismuts (255°) und dem des Sulfürs (685°) liegen sollen. Dagegen fand Aten[182]) bei einer Neubestimmung der Schmelzlinie von Bi + S keine Andeutung für den Schmelzpunkt einer Verbindung BiS oder einen Übergangspunkt in die Verbindung Bi_2S_3. Auch ein eutektischer Punkt bei annähernd der Zusammensetzung BiS fehlt. Wahrscheinlich entsteht bei den Schmelzversuchen nur die Verbindung Bi_2S_3. Schneider[106]) lehrt, daß durch Erhitzen von Wismutoxydul in luftfreiem Schwefelwasserstoff das Sulfür als graues, dichtes, ziemlich luftbeständiges Pulver vom spez. Gew. 7,29[109]) gebildet wird, das bei Rotglut in Wismut und Wismutsulfid zerfällt. Derselbe[112]) beschreibt auch ein Hydrat $BiS \cdot H_2O$, das durch Behandlung einer Lösung von Wismuttartrat, Stannochlorid und Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und nachherigem Waschen und Trocknen des Niederschlags entsteht. Diese letzte Methode zur Herstellung des Hydrats von BiS ist von Vanino und Treubert[113]) angezweifelt worden. Nach ihnen stellt der erhaltene Körper wahrscheinlich ein Gemenge von Bi_2S_3 und Bi vor. Dieses Hydrat soll ein schwarzes glanzloses Pulver bilden, das durch Pressung glänzend wird. Beim Schmelzen entsteht das Sulfid und Wismut, und ebenso wird es

durch Salzsäure unter Abscheidung von Wismut zersetzt. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf das Sulfür glaubt Pélabon[111a]) ein Gleichgewicht: $H_2 + BiS \rightleftarrows Bi + H_2S$ gefunden zu haben, das auch durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismut erreicht werden soll. Die Untersuchung wurde bei 610° ausgeführt. Bei dieser Temperatur sind BiS und Bi bereits geschmolzen und bilden nach Pélabon ein homogenes Gemenge. Einige seiner Untersuchungen ergaben folgende Werte:

Ausgangsstoffe:	BiS, H_2			H_2S, Bi			H_2, BiS, Bi	
$\frac{H_2S}{H_2S + H_2}$	0,840	0,898	0,891	0,262	0,168	0,080	0,515	0,841
$\frac{BiS}{BiS + Bi}$	0,514	0,940	0,988	0,039	0,025	0,012	0,143	0,595

Während $\frac{BiS}{BiS + Bi}$ nach 1 wächst, nähert sich $\frac{H_2S}{H_2S + H_2}$ dem Grenzwert 0,89. Diese Erscheinung könnte nur durch das Auftreten einer neuen (flüssigen) Phase erklärt werden. Der Theorie nach müßten die Quotienten $\frac{H_2S}{H_2}$ und $\frac{BiS}{Bi}$ ein konstantes Verhältnis zeigen, was jedoch nicht der Fall ist. Darnach ist es zweifelhaft, ob ein Gleichgewicht im obigen Sinne vorliegt, zumal die Existenz von BiS unter diesen Bedingungen keineswegs feststeht.[182]) Pélabon[111]) hat auch die Schmelzkurven von Wismutsulfür mit Silbersulfid (Ag_2S) und Antimonsulfid (Sb_2S_3) studiert und das Vorhandensein mehrerer eutektischer Gemenge sowie die wahrscheinliche Existenz der Verbindungen $Ag_2S \cdot 4\,BiS$, $3\,BiS \cdot Sb_2S_3$ und $BiS \cdot 4\,Sb_2S_3$ aufgefunden.

Berzelius[114]) erwähnt eine natürliche Schwefelwismutverbindung, die einen geringeren Schwefelgehalt als das Trisulfid besitzt.

Wismutselenür. Das Wismutselenür BiSe mischt sich in flüssigem Zustande mit Wismut. Der Endpunkt der Erstarrung dieser Gemische liegt nahe beim Schmelzpunkt des Wismuts. Die Schmelzkurve (für beginnende Erstarrung) besteht aus drei Graden AB, BC und CD. B (ca. 500°) entspricht der empirischen Zusammensetzung Bi_3Se. Doch läßt sich nicht sagen, daß eine Verbindung dieser Formel vorliegt, da die Schmelze nicht homogen erstarrt und einen Enderstarrungspunkt besitzt, der dem Schmelzpunkte des Wismuts nahe liegt. C ist fast identisch mit dem Erstarrungspunkt des Wismutselenürs (625), dessen empirischer Zusammensetzung seine Abszisse entspricht. D repräsentiert den Schmelzpunkt von Bi_2Se_3. Die zwischen BiSe und Bi_2Se_3 liegenden Gemische haben Anfangserstarrungspunkte, die auf die Grade CD fallen, während ihre Enderstarrungspunkte sämtlich dem Schmelzpunkte des BiSe naheliegen. Bei der Erhitzung des Selenürs im Rohr mit einem Überschuß von Selen entsteht Bi_2Se_3.[115]) Nach der beim Sulfür zitierten Arbeit von Aten[182]) erscheinen diese Schlüsse und die Existenz von BiSe fraglich.

Verbindungen des dreiwertigen Wismuts.

Die hierher gehörigen Wismutverbindungen stellen die typischen Verbindungen dieses Metalls vor.

Wismutkalium. Eine Verbindung von Wismut und Wasserstoff ist nicht bekannt; dagegen existiert ein Wismutkalium, das man erhält, wenn man ein Gemenge von fein zerriebenem Wismut mit fein zerriebenem Wein-

stein in einem bedeckten hessischen Tiegel erst langsam verkohlt und dann schnell zur Weißglut erhitzt. Nach langsamer Erkältung findet sich das Wismutkalium auf dem Boden des Tiegels als fast silberweiße blättrig kristallinische Metallmasse. Es ist leicht schmelzbar und zeigt leicht Unterkühlungserscheinungen. Mit Wasser entwickelt es Wasserstoff. In geschlossenen Gefäßen und dichteren Stücken ist es lange haltbar. Man hat ihm die Formel BiK_3 zuerteilt, da es mit Halogenalkylen **Wismutalkyle** BiR_3 liefert, doch liegt eine Analyse des Körpers nicht vor. Vermutlich ist er als eine Legierung anzusehen. Diese Bismutine sind auch nach der Gleichung $2BiBr_3 + 3ZnR_2 = 2BiR_3 + 3ZnBr_2$ herstellbar. Ganz neuerdings ist das Triphenylwismut nach der Grignardschen Reaktion durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Wismutchlorid erhalten worden. Auch gemischte Verbindungen wie BiOR oder BiR_2Cl sind bekannt, wobei unter R sowohl aliphatische als auch aromatische Radikale zu verstehen sind. Wichtig ist, daß durch Zuführung von Chlor oder Brom aus diesen Bismutinen Verbindungen des fünfwertigen Wismuts z. B. $(C_6H_5)_3Cl_2Bi$ und $(C_6H_5)_3Br_2Bi$ entstehen.[116]

Wismutfluorid. Die Verbindung BiF_3 entsteht durch Auflösen von Wismutoxyd in Flußsäure, Abdampfen der Lösung und so lange fortgesetztes Erhitzen, bis keine Flußsäure mehr entweicht.[104, 117] Man erhält das Fluorid auch durch Fällung einer möglichst salpetersäurefreien Wismutnitratlösung mit Fluorkalium.[118] BiF_3 ist ein grauweißes kristallinisches Pulver vom spez. Gew. 5,32. Es ist in Wasser nicht merklich löslich und wird von ihm nicht angegriffen. In konzentrierter Fluorkaliumlösung löst sich das Wismutfluorid beim Kochen in ziemlich beträchtlicher Menge auf, doch konnte ein komplexes Salz (s. nächsten Abschnitt) daraus nicht erhalten werden.[119] Nach Weinland und Lauenstein[120] erhält man durch Lösung von sogenannter Wismutsäure oder Kaliumwismutat in Flußsäure eine Flüssigkeit, in der wahrscheinlich ein höheres Wismutfluorid enthalten ist, das aber weder selbst noch in Derivaten hergestellt werden konnte.

Wismutfluorwasserstoffsäuren. Wenn, wie bei der ersten oben beschriebenen Darstellungsweise von BiF_3, Wismutoxyd in Flußsäure gelöst, die Lösung abgedampft, das Erhitzen aber nur sehr gelinde vorgenommen wird, so resultiert ein Körper, dem nach dem Wismutgehalt die Formel eines komplexen Wismutwasserstofffluorids H_3BiF_6 zukommt. Diese Verbindung ist zerfließlich und wird von Wasser zersetzt.[117] Dem Bau nach muß diese Verbindung als Säure aufgefaßt werden, deren Dissoziation die Ionen $3H^{\cdot}$ und BiF_6''' liefern könnte. Salze ihres Typus sind nicht bekannt. Die Neigung zur Bildung komplexer Wismutfluoranionen kommt auch noch in der Existenz eines Anions BiF_4' zum Ausdruck, deren Wasserstoffverbindung $HBiF_4$ zwar nicht bekannt ist, der aber ein Ammoniumsalz von der Formel $(NH_4)BiF_4$ entspricht. Es wird erhalten durch Lösen von Wismutoxydhydrat in heißer Fluorammoniumlösung. Nach längerem Stehen scheiden sich kleine, wasserhelle, glänzende (rhombische oder monosymmetrische) Kristalle aus, welche durch Wasser oder Säuren (beim Kochen unter Abgabe von Flußsäure) zersetzt werden.

Wismutoxyfluorid, das Fluorid des S. 638 erwähnten Bismutyls, BiOF ist von Gott und Muir[118] hergestellt worden und wird als weißes Pulver vom spez. Gew. 7,5 beschrieben.

Wismutchlorid. Das Chlorid wurde zuerst von Boyle 1663 (zitiert

nach Kopp) durch Erhitzen von Wismut mit Quecksilberchlorid gewonnen. Wismut vereinigt sich direkt mit Chlor bei gewöhnlicher Temperatur. Durch geringe Antimonmengen verunreinigtes Wismut entzündet sich bei dieser Reaktion, ganz reines dagegen nicht.[121]) Ähnlich bildet sich das Chlorid durch Einwirkung von Chlor auf Wismutoxyd oder höhere Wismutoxyde.[117]) In Salzsäure ist das Wismut nur unter Luftzutritt löslich nach der Gleichung

$$2Bi + 3O + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O$$ [68]),

während das Oxyd sich direkt in Salzsäure löst, ebenso wie das Metall in Königswasser. Beim Abdampfen dieser Auflösungen und Destillieren des Rückstandes bei Luftabschluß geht reines Wismutchlorid über.[122]) In schwachem HCl-Strome verflüchtigt sich Bi_2O_3 quantitativ als $BiCl_3$ bei 130°.[123]) Oddo und Serra[124]) erhielten Wismutchlorid aus Wismutoxyd und Chlorschwefel.

Das Wismutchlorid ist gewöhnlich eine weiße kristallinische Masse, die bereits bei 225—230° schmilzt und daher Wismutbutter genannt wird.[101]) Es siedet bei 427—429°[125]) und nach einer wohl zuverlässigeren Angabe von Freyer und V. Meyer[126]) bei 447°. Durch Sublimation läßt sich das Chlorid in schönen Kristallen gewinnen. Spez. Gew. 4,48 bei 18° 285. Die Dampfdichte entspricht der Formel $BiCl_3$.[127]) Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt nach Thomsen[128]) 90850 Cal, während bei der Auflösung von Wismut in Salzsäure unter Luftzutritt 224,2 Cal[68]) frei werden. Die Bildungswärme aus dem Oxyd durch Auflösung in Salzsäure beträgt nach Tanatar[107]) 35630 Cal. Wismutchlorid wird durch Licht zersetzt, was sich durch das Auftreten einer dunklen Farbe anzeigt und besonders auf geleimtem, mit Wismutchlorid getränktem Papier zu beobachten ist. Im Dunklen verschwindet die Braunfärbung wieder; diese Umfärbung stellt also eine umkehrbare photochemische Reaktion vor.[129]) An der Luft wird das Chlorid in Oxychlorid verwandelt.[130]) An feuchter Luft ist das Chlorid zerfließlich und erleidet durch viel Wasser eine Zersetzung in das Oxychlorid, weshalb Wismutchlorid in Berührung mit Wasser stets saure Reaktion zeigen muß. Die Wärmetönung bei dieser Zersetzung beträgt für ein Molekül $BiCl_3$ 7830 Cal.[131]) Ostwald[132]) untersuchte die Hydrolyse des Wismutchlorids. Er ließ Wasser auf Lösungen von 3—4 Proz. Wismutgehalt einwirken; BiOCl fiel aus; die Lösungen wurden analysiert, doch sind die gefundenen Resultate vom Standpunkte des Massenwirkungsgesetzes nicht ohne weiteres zu deuten. Die Ausfällung von Wismutchlorid durch Wasser wird durch Chlornatrium, Chlorammonium etc. verhindert, was wohl auf die Bildung stärkerer, daher löslichere Verbindungen gebender Komplexionen deutet. Eine „neutrale" Lösung von Wismutchlorid erhält man daher, wenn man zu einer salzsauren Wismutchloridlösung Salmiak und Ammoniak oder zu Wismutoxyd Salzsäure und Chlorammonium fügt.[133]) Wismutchlorid auf Quecksilber gebracht bringt kapillare elektrische Wirkung, jedenfalls infolge von Reduktion zu Wismutmetall, hervor; es gerät in rotierende Bewegung, die aufhört, sobald das Quecksilber mit einer Haut von Wismutoxychlorid überzogen ist.[74]) Durch Abdampfen einer Lösung von Wismutoxyd in Salzsäure entsteht kristallwasserhaltiges Chlorid von der Formel $BiCl_3 \cdot 2H_2O$. Das Chlorid wird durch Schwefelsäure bei höherer Temperatur unter Abgabe von Chlorwasserstoffgas zersetzt. Wismutchlorid ist in Aceton löslich. Nach Naumann[134]) löst sich 1 g $BiCl_3$ in 5,59 g Aceton. Das spez. Gew. dieser Lösung beträgt d $^{18}/_4$ 0,9194. Das Chlorid löst sich auch in verflüssigtem Schwefelwasserstoff zu einer farblosen Flüssig-

keit, die 0,08 g $BiCl_3$ in 100 ccm enthält.[135]) Geschmolzenes Wismutchlorid vermag Metallchloride zu lösen, die in dieser Lösung nach der Methode der Dampfdruckerniedrigung normales Molekulargewicht (entsprechend NaCl, $BaCl_2$, $MnCl_2$) zeigen.[136]) Darnach entstehen also entweder keine Komplexe oder solche mit höchstens 1 Mol Salz in der Lösung.

Das Wismutchlorid bildet zahlreiche komplexe Verbindungen. Schon lange bekannt ist es, daß Wismutchlorid Ammoniak reichlich zu lösen vermag, was auf eine Komplexbildung deutet, doch ist die nähere Zusammensetzung dieser Wismutammoniakkomplexe nicht bekannt. Dagegen sind zahlreiche kristallisierte Komplexe mit organischen Basen hergestellt worden, so mit Anilin, Toluidin, Pyridin und Chinolin.[137]) Mit Phenylhydrazin entsteht das Salz $BiCl_3 6N_2H_3C_6H_5$[137a]), welches nach der Wernerschen Auffassung als ein Hexaminsalz mit dreiwertigem Zentralatom aufzufassen ist.[137b]) Mit NO und NO_2 (mit letzterem nur bei niedriger Temperatur, da es bei höherer Temperatur oxydierend wirkt) entstehen $BiCl_3 \cdot NO$ und $BiCl_3 \cdot NO_2$.[138]) Noch deutlicher zeigt sich die Neigung zur Komplexionenbildung mit Salzsäure. Durch Lösen von $BiCl_3$ in Salzsäure erhielt Ditte[139]) eine kristallisierte Verbindung von einem Molekül Salzsäure mit einem Molekül Wismutchlorid, die entsprechend den folgenden Salzen als komplexe Säure $HBiCl_4$ zu formulieren ist. Weiterhin entstehen durch Sättigen von Salzsäure mit Wismutchlorid bei 20° und Abkühlen auf 0° beständige Kristalle von der empirischen Zusammensetzung $2BiCl_3 \cdot HCl \cdot 3H_2O$[140]), von der sich ebenfalls Salze ableiten, und die wohl auch als komplexe Säure aufzufassen ist. Daß auch damit die Bildungsfähigkeit komplexer Chlorwismutsäuren noch nicht erschöpft ist, geht aus den Formeln einiger unten beschriebener Salze hervor. Die Salze sind besonders von Jacquelain[74]), Arppe[108]), Rammelsberg[141]), Pliny Brigham[142]), Ira Remsen[143]) und Aloy und Frébault[143a]) untersucht worden.

Kaliumwismutchlorid. Durch Lösen von Wismut in Salzsäure, Verjagen der freien Säure und Zusatz von äquivalenten Mengen Chlorkalium entsteht eine klare Flüssigkeit, aus der beim Verdunsten Rhombenoktaeder (?) von der Zusammensetzung $K_2BiCl_5 \cdot 2H_2O$ kristallisieren. Dieses Salz kann man in wasserfreier Form auch erhalten, wenn man Wismutchloriddämpfe bei Dunkelrotglut über Chlorkalium leitet.[143a]) Außerdem existieren nach Remsen und Pliny noch die Salze $KBiCl_4 \cdot H_2O$ und $KBiCl_4 \cdot 2H_2O$.

Natriumwismutchlorid, $NaBiCl_4 \cdot 3H_2O$, beschreibt Jacquelain in zerfließlichen Kristallnadeln. Pliny erwähnt das Salz $Na_2BiCl_5 \cdot 2H_2O$, das auch wasserfrei bekannt ist.[143a])

Ammoniumwismutchlorid, $(NH_4)_2BiCl_5 \cdot 2H_2O$, ist dem analogen Kaliumsalz isomorph und wird wie dieses gewonnen. Jacquelain nennt auch das Salz ohne Kristallwasser. Auch die Verbindung $(NH_4)_5Bi_2Cl_8$ ist beschrieben.

Rubidiumwismutchloride wurden von Pliny entsprechend folgenden Formeln beschrieben: $RbBiCl_4 \cdot H_2O$; Rb_3BiCl_6; $Rb_{23}Bi_{10}Cl_{53}$ (?).

Caesiumwismutchloride von den Zusammensetzungen $Cs_3Bi_2Cl_9$ und Cs_3BiCl_6 wurden von Remsen dargestellt.

Lithiumwismutchlorid Li_2BiBr_5 ist nach [143a]) darstellbar.

Es sind gemischte Wismuthaloide beschrieben worden: K_2BiCl_4Br; $K_2BiClBr_4$; $K_2BiCl_3Br_2$; $(NH_4)_3BiBr_2Cl_3$.[144])

Wismutchlorid liefert mit Naphtalin eine orangerote, mit Anthracen eine purpurne Färbung, was ebenfalls auf Komplexbildung schließen läßt.[145])

Wismutoxychlorid. Das Wismutoxychlorid BiOCl entsteht durch Versetzen von Wismutchlorid mit Wasser und nachherigem Trocknen des abgesaugten Niederschlags im Vakuumexsikkator. Auch durch Fällung des Wismutnitrats mit Wasser nach dem Zusatz von Chlorionen und durch Einwirkung von Wasserdampf auf geschmolzenes Wismutchlorid kann es gewonnen werden. Die bei der Fällung zunächst erhaltenen Niederschläge sollen kristallwasserhaltig sein (nach Heintz[160]) 1 Mol H_2O, nach Philipps[161]) 3 Mol), verlieren aber jedenfalls ihr Kristallwasser bereits beim Trocknen im Vakuumexsikkator.

Im kristallisierten Zustande (farblose tetragonale Kristalle) erhielt es A. de Schulten[162]) durch Lösen von Wismutoxyd in Salzsäure, Fällung mit Wasser, nochmaliges Lösen durch Erhitzen und Kristallisation bei der Abkühlung. Das spez. Gew. beträgt 7,717.

Das durch Wasser gefällte Oxychlorid ist ein weißes kristallinisches Pulver, das beim Erwärmen gelb bis braun wird. Beim Erkalten verschwindet diese Färbung nur zum Teil wieder; es scheinen also zwei Vorgänge nebeneinander zu verlaufen, ein physikalischer, dem die vorübergehende, und ein chemischer, dem die dauernde Umfärbung entspricht. Die vorübergehende Umfärbung beruht wohl auf einer Verschiebung des Absorptionsgebiets vom ultravioletten Teile, wo es sich bei gewöhnlicher Temperatur befindet, in den sichtbaren Teil bei der Erwärmung, während die dauernde Gelbfärbung auf einer chemischen Zersetzung beruht. Beim Erhitzen sublimiert das Oxychlorid ein wenig und setzt sich an den kälteren Teilen in kleinen glänzenden Kriställchen ab. Am Licht wird das trockne Oxychlorid ganz allmählich etwas dunkel und wird auch im Dunklen nicht wieder weiß.[163]) Nach Rose[81]) ist das Oxychlorid in Seignettesalzlösungen löslich; ebenso löst es sich leicht in Salz- und Schwefelsäure, während Salpetersäure es erst in der Hitze löst. Mit verdünnten Laugen setzt es sich unter Graugelbwerden zu dem folgenden Gleichgewicht um: $BiOCl + KOH \rightleftarrows BiOOH + KCl$. Mit konzentierteren Laugen entstehen noch andere nicht untersuchte Umsetzungen.[164]) Die Bildungswärme für (Bi, O, Cl, H_2O) ist 88410 Cal, für ($BiCl_3$, H_2O, aq) 7830 Cal und für ($Bi(OH)_3$, HCl, aq) 14180 Cal.[165]) Ältere Literatur über das Oxychlorid Rose und Oesten[81]), Jacquelain, Strohmeyer[166]), Warington[167]) und Philipps.[168])

Von anderen Oxychloriden als dem normalen mögen das von Arppe bei dem Erhitzen des normalen Oxychlorids erhaltene $Bi_7O_9Cl_3$, das von Muir und Hoffmeister[117]) durch Einwirkung von Chlor auf Wismut erhaltene Nebenprodukt $Bi_3O_2Cl_5$ und das nach Muir[169]) bei der Sublimation des Wismutchlorids entstehende $Bi_3Cl_3O_2$ und $Bi_4Cl_4O_3$ erwähnt werden. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Gemenge von Oxyden mit Chloriden in wechselnden Verhältnissen.

Wismutbromid. Das Wismutbromid entsteht direkt aus seinen Elementen. Für die Darstellung empfehlen Serullas[146]) Erhitzung des Metalls mit einem großen Überschuß von Brom, Muir[147]) Erhitzen von Wismut im Bromdampf, Mac Ivor[148]) Erhitzen beider Körper im geschlossenen Rohre, V. Meyer[126]) langsames Eintragen des Metalls in Brom und Destillation nach mehrtägigem Stehen. Nach Muir und Hoffmeister[117]) kann man es auch durch Einwirkung von Brom auf Wismutoxyd oder sogenanntes Wismutsäureanhydrid gewinnen.

Das Bromid bildet gelbe glänzende Kristalle (Weber, V. Meyer, Muir,

Nicklès[99, 117, 126, 147])). Von Serullas und Mac Ivor wurde es als stahlgraue Masse beschrieben, doch ist diese Beobachtung an einem durch $BiBr_2$ verunreinigten Materiale gemacht worden.[99, 117, 147]) Muir fand den Schmelzpunkt bei 210—215°, während Mac Ivor, der mit unreinem Materiale gearbeitet hat, als Schmelzpunkt 198—212° angibt. Spez. Gew. 5,604.[286]) Gockel[149]) untersuchte in mehreren Versuchsreihen zwischen 234 und 302° die Beziehung zwischen Stromstärke und Polarisation in geschmolzenem Wismutbromid. Als Elektroden dienten Kohlenstäbe. Die gefundenen Polarisationswerte sind in angenäherter Übereinstimmung teilweise mit der Planckschen und teilweise mit der Wiedeburgschen Formel. Die rote Flüssigkeit siedet bei 453° [126]) und hat das spez. Gew. 5,4.[117]) Der Dampf ist nach V. Meyer tiefrot. In organischen Lösungsmitteln, bis auf Äther[150]) ist das Bromid nicht löslich; dagegen ist es löslich in Salzsäure[148]); durch Wasser wird es in das schwerlösliche Oxybromid verwandelt und durch Salpetersäure zersetzt. Durch Wasserstoff wird es teilweise zu Metall reduziert.[117, 147]) An der Luft zieht es Feuchtigkeit an[146]) und geht in Oxybromid über.[138]) Ebenso wie das Chlorid ist auch beim Bromid die Neigung zur Komplexbildung deutlich zu erkennen, worauf auch die Löslichkeit in Salzsäure (s. o.) und Bromwasserstoffsäure (Bildung von $H_2BiBr_5 \cdot 4H_2O$)[148a]) hinweist. Salze von der Formel K_2BiBr_5, Na_2BiBr_5, Li_2BiBr_5 sind ebenfalls dargestellt worden.[148a]) Mit Ammoniak sind sogar feste Komplexe bekannt: das olivengrüne $BiBr_3 \cdot 2NH_3$ und das strohgelbe flüchtige $BiBr_3 \cdot 3NH_3$. Auch mit organischen Basen sind derartige Komplexe dargestellt worden, z. B. $BiBr_3 \cdot C_9H_7N$.[151]) Durch Salzsäure werden die Ammoniakkomplexverbindungen in $(NH_4)_2BiBr_3Cl_2 \cdot 3H_2O$ oder $(NH_4)_3BiBr_3Cl_3 \cdot H_2O$ verwandelt (Muir). In ätherischer Lösung nimmt das Bromid PH_3 auf und liefert die Verbindung Bi_3PHBr_7, welche die Entdecker Cavazzi und Tivoli[150]) als ein Derivat des fünfwertigen Phosphors auffassen: $PHBr(BiBr_2)_3$.

Wismutoxybromide. Dem Oxychlorid entsprechend ist auch die Bromverbindung des Bismuthyls bekannt.

Das Oxybromid BiOBr entsteht nach Serullas[146]), Muir[147]) und Herz[163]) durch Zersetzung von Wismutbromid durch Wasser und ist in Wasser unlöslich, in Säuren löslich. de Schulten[162]) erhielt es nach der beim Oxychlorid beschriebenen Methode in farblosen tetragonalen Kristallen vom spez. Gew. 8,082 bei 15°. Bei der Einwirkung von Kalilauge entstehen die analogen Gleichgewichte wie beim Oxychlorid.[164])

Die Oxybromide $Bi_8Br_6O_{15}$, $Bi_8Br_6O_9$ und $Bi_{11}Br_7O_{13}$ werden als Nebenprodukte bei der Einwirkung von Brom auf Wismutoxyde von Muir[170]) beschrieben. Wahrscheinlich handelt es sich um Gemenge von Oxybromid oder Bromid mit Wismutoxyd.

Wismutjodid. Infolge der geringeren Verwandtschaft der beiden Elemente erreicht man die Vereinigung durch einfaches Zusammenbringen und Erhitzen nur schwer, da sich so ein Teil des Jods unverbunden verflüchtigt.[102, 152]). Dagegen gelingt nach Weber[99]) die Darstellung durch Erhitzen der beiden Elemente im Kohlendioxydstrome; ebenso gewinnt man es durch Eintragen kleiner Portionen Jod in stark erhitztes Wismut.[99]) Sehr gut gelingt auch nach Schneider[153]) die Darstellung des Jodids durch Erhitzen von Wismutsulfid mit der äquivalenten Menge Jod und Sublimation der Schmelze. Auf nassem Wege erhält man das Jodid durch Fällung von Wismutionen mittels Jodionen oder Behandlung von Wismutoxychlorid mit Jodionen, wobei

das Wismutjodid, das also das kleinere Löslichkeitsprodukt besitzt, entsteht (Rammelsberg[152]), Arppe[108]), Gott und Muir[119])). Wismutchlorid tauscht mit Jodäthyl die Halogene unter Bildung von Wismutjodid aus.[154]) Siehe Nachtrag S. 678.

Das auf trockenem Wege gewonnene Wismutjodid bildet glänzend schwarze (auch bräunlich-graue) Kristallblättchen oder sechsseitige Tafeln, die dem Antimonjodid isomorph sind.[99, 155]) Das durch Fällung dargestellte Jodid stellt einen braunen kristallinischen Niederschlag vor. Das spez. Gew. des auf erstere Art gewonnenen Wismutjodids wird zu 5,64, des nach letzterer Art gewonnenen zu 5,65 angegeben.[119]) Das BiJ_3 schmilzt nach Carnelley und Williams[155]) bei 439° und wird bei höherer Temperatur als rotbrauner Dampf flüchtig. Das Wismutjodid geht allmählich an feuchter Luft zuerst in Oxyjodid und dann in Wismutoxyd, durch NO_2 sofort in Oxyd über.[138]) Durch kaltes Wasser wird es nur langsam angegriffen, dagegen von heißem Wasser in Oxyjodid verwandelt.[88, 152]) In Jodmethylen ist das Wismuttrijodid löslich und ist daraus umkristallisierbar.[156]) Die Neigung zur Komplexbildung ist auch hier ausgesprochen vorhanden. Durch Auflösung von Wismutjodid in Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure entstehen Kristalle von der Zusammensetzung $HBiJ_4 \cdot 4H_2O$. Von dieser und ähnlichen frei nicht bekannten Säuren leiten sich zahlreiche Salze ab, die besonders von Arppe[108]), Arppe und Linau[157]), Nicklès[158]), Astre[159]) und Welkow[160]) untersucht worden sind. Von den komplexen Salzen seien erwähnt: $K_2BiJ_5 \cdot 4H_2O$; K_4BiJ_7; K_4HBiJ_8; K_2BiJ_5; $K_3Bi_2J_9 \cdot 2H_2O$; $K_6Bi_2J_{12}$; KBi_2J_7; und ähnliche Natrium-, Ammonium-, Barium-, Calcium-, Magnesium-, Zink- und Berylliumsalze. Ein Kaliumwismutjodid dient als Reagens auf Alkaloide. Dem Typus einer Chlorjodwismutsäure entsprechen die von Vanino und Hauser[137]) hergestellten Salze organischer Basen: $C_6H_5NHBiJ_3Cl$; $(C_6H_5N)_3HBi_2J_6Cl$ und $C_9H_7NHBiJ_3Cl$. Die Ausfällung des Wismuts als Jodid kann durch die Gegenwart von Glyzerin verhindert werden (Wismutglyzerinkomplexionen?). Je nach dem Wismutgehalt bleibt die Lösung mehr oder weniger gefärbt. Diese Färbungen sind zur kolorimetrischen quantitativen Bestimmung empfohlen worden.[94])

Wismutoxyjodid. Das Oxyjodid entsteht auf nassem Wege durch Zersetzung von Wismutjodid (s. d.) mittels Wasser, durch Zerlegung anderer Wismutsalze durch Jodkalium bei Gegenwart von Salpetersäure oder Essigsäure und Natriumacetat sowie durch Behandlung von basischem Nitrat $BiONO_3$ mit Jodkalium und Wasser.[171]) Nach Astre[172]) besitzt nur der durch Fällung von Wismutjodid durch Wasser erzeugte Körper die Formel BiOJ, während die nach anderen Methoden gewonnenen Niederschläge Gemenge des Oxyjodids mit Wismutoxyd und -salz sind.

Nach de Schulten[162]) bildet das Oxyjodid tetragonale, kupferrote Kristalle vom spez. Gew. 7,922 bei 15°; sonst ist es nur als rotes kristallinisches Pulver beschrieben worden. Verdünnte Säuren lösen es zu Jodid wohl nur nach längerer Einwirkung, konzentrierte Salpeter- und Schwefelsäure zersetzen es unter Abscheidung von Jod. Durch Destillation eines Doppeljodids von Wismut und Methylamin mit Natronlauge entsteht ein fast weißes, kristallinisches, in Wasser nicht lösliches Pulver, das als ein Gemenge von Jodid oder Oxyjodid und Oxyd aufzufassen ist, und dem man die Formel $Bi_{17}J_3O_{24}$ (?) gegeben hat.[173]) Das Oxyjodid findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften arzneiliche Verwendung. (Bismuthum oxyjodatum.)

Wismutrhodanid. Durch Auflösen von Wismuthydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure erhielt Bender[174]) beim langsamen Auskristallisieren meßbare gelbe Kristalle von $Bi(CNS)_3$, die durch Wasser zersetzt werden. Ein früher von Meitzendorf[175]) hergestelltes Präparat war unrein und wahrscheinlich ein basisches Salz. Aus Wismutcarbonat und Rhodanwasserstoffsäure gewannen Rosenheim und Vogelsang[176]) $Bi(OH)(CNS)_2 \cdot 5H_2O$ und $Bi(CNS)_3 \cdot 14H_2O$. Vanino und Hauser[177]) stellten aus Wismutnitratmannitlösung und Kaliumrhodanid die Salze $K_3Bi(CNS)_6$ und $K_9Bi(CNS)_{12}$ her. Die Existenz dieses letzteren Salzes wird von Rosenheim und Vogelsang bezweifelt, dagegen stellten diese außer dem oben erwähnten $K_3Bi(CNS)_6$ noch das analoge Natrium- und Ammoniumsalz (letzteres mit $5H_2O$) her.

Wismutferrocyanid. Aus einer Lösung von Wismutnitratmannit (S. 666) entsteht durch Zusatz von Ferrocyankalium ein gelber Niederschlag, der nach dem Trocknen grün aussieht. Er hat die Formel $Bi_4(Fe(CN)_6)_3 \cdot 2K_4Fe(CN)_6$.[177, 178a])
Die Konzentration an $Bi^{\cdots}$-Ionen in der gesättigten Lösung dieses Komplexsalzes muß sehr gering sein, da es sich mit KOH oder KJ nicht umsetzt. H_2S wirkt nur langsam ein.

Wismutferricyanid erhielt Muir[178]) durch Fällen einer nahezu neutralen Wismutnitratlösung mit Ferricyankalium als gelbbraunes amorphes Pulver, das sich bei 100° teilweise zersetzt, und in kochendem Wasser suspendiert, Blausäure entwickelt. Es hat die Formel $BiFe(CN)_6$.[178a])

Wismutkobalticyanid, $BiCo(CN)_6$, ist beschrieben worden.[179]) Th. Fischer und A. Cuntze geben das Salz $BiCo(CN)_6 \cdot 5H_2O$ an, das im Vakuum getrocknet in $Bi_2Co_2(CN)_{11} \cdot 7H_2O$ übergehen soll und durch Alkalien völlig zersetzt wird.

Wismuthydroxyde. Den normalen Wismutionen $Bi^{\cdots}$ entspricht das Wismutorthohydroxyd $Bi(OH)_3$. Durch Fällung mittels Hydroxylionen — selbst kleiner Konzentration — werden Wismutionen in das Hydroxyd übergeführt, so daß außer Kali- oder Natronlauge auch schwächere Basen wie Ammoniak die quantitative Ausfällung bewirken. Manche Salze, wie z. B. das Wismutchlorid[166]) und das Nitrat[180]) ergeben bei der Fällung kein reines Hydroxyd, sondern ein Gemenge mit den ihm in seinem Löslichkeitsprodukt nahestehenden Oxychlorid und Oxynitrat. Um ganz reines Hydroxyd zu erhalten, empfiehlt Thibault[180]), Wismutnitrat in wäßrigem Glyzerin zu lösen, mit Kalilauge alkalisch zu machen und dann den Hauptteil der freien Base durch Schwefelsäure zu neutralieren. Nach dem Dekantieren bleibt das Hydroxyd ganz rein in gallertiger Form zurück. Das nach den gewöhnlichen Fällungsmethoden gewonnene Hydroxyd ist ein weißer, flockiger, amorpher Niederschlag, der ebenso wie die gallertige Form bei 100° ein Molekül Wasser verliert und in das Metahydroxyd BiOOH übergeht (Arppe[108])). Die Bildungswärme aus $2Bi + 3O + 3H_2O$ beträgt nach Thomsen[123, 131]) 138180 oder 137740 Cal. Das Hydroxyd ist in Glyzerin wahrscheinlich unter Komplexbildung löslich; aus dieser Lösung wird durch reduzierende Stoffe wie Traubenzucker das Metall abgeschieden, so daß diese Lösung als Reagens auf Traubenzucker dienen kann.[181]) In Säuren ist das Hydroxyd zu Wismutionen löslich.

Wie bereits erwähnt, geht das Orthohydroxyd leicht durch Trocknen in das Metahydroxyd BiOOH über, das ein weißes amorphes Pulver ist. Das gleiche Hydroxyd entsteht auch bei der Einwirkung von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd auf Wismutsalze.[183]) Das Metahydroxyd bildet Halogenver-

bindungen, in denen das Hydroxyl durch Halogen ersetzt ist. Es könnte dies auf eine Dissoziation hindeuten, in der als Kation der einwertige Wismutsauerstoffkomplex BiO und als Anion das Hydroxyl oder Halogen fungiert. Dieses Kation würde den Mercuro- und Silberionen ähneln, die ebenfalls ein schwerlösliches Hydroxyd und schwerlösliche Haloidsalze bilden. Man kann diese Ähnlichkeit auch in der Nomenklatur hervortreten lassen, dadurch daß man das BiO· mit dem Namen Bismutyl als besonderes Ion bezeichnet.

Wismutoxyd. Das schon seit Agricolas Zeiten (zitiert nach Kopp) bekannte Oxyd Bi_2O_3 bildet sich beim Erhitzen des Metalles an der Luft in fein verteiltem Zustande als Wismutblumen (Flores Bismuthi). Weiterhin bildet es sich durch Glühen von basischem Wismutnitrat oder -carbonat und von Wismuthydroxyd, durch Schmelzen oder Kochen des Hydroxyds mit Laugen oder durch Erhitzen von Wismutnitrat mit Wasser auf 200°.[184]) Muir und Hutchinson[185]) erhielten es bei der Reduktion von Wismutnitrat in Salpetersäure durch Cyankali und Erhitzen mit Lauge zum Sieden.

Das Aussehen des Oxyds ist etwas verschieden beschrieben worden. Je nach seiner Darstellung erscheint es als gelbes amorphes Pulver oder in kleinen, gelben, glänzenden Kristallen (Frémy, Arppe[108]); nach Muir und Hutchinson[185, 86a]) bildet es rhombische und kubische Kristalle. Vom Wismutoxyd sind mehrere Modifikationen bekannt, die vielleicht auch die verschiedene Farbe bedingen, die das Oxyd in der Kälte (gelb) und in der Wärme (rot) zeigt. Möglicherweise spielt hierbei aber auch eine Verschiebung des Absorptionsgebiets bei veränderter Temperatur mit, wie es z. B. bei der Umfärbung des Zinkoxyds der Fall ist.[186]) Die genauesten Angaben über die Umwandlungstemperatur des Wismutoxyds stammen von Guertler.[187]) Beim Abkühlen von geschmolzenem Oxyd beobachtet man nach der Kristallisation ein Erglühen, das sich von der Peripherie nach innen fortpflanzt. Bei Bestimmung der Abkühlungskurve ergab sich der Beginn der Kristallisation bei 820 ± 2^0 und ein Umwandlungspunkt bei 704 ± 4^0. Es scheint noch eine dritte kristallinische Modifikation vorhanden zu sein, für die aber kein Umwandlungspunkt nachweisbar war. Die bei 820—704 beständige erste Modifikation ließ sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht herstellen. Die dritte Modifikation ist beständiger als die zweite, weil sie den höheren Schmelzpunkt und die kleinere Lösungsgeschwindigkeit hat. Das spez. Gew. für Modifikation 2 ist $8{,}20 \pm 0{,}10$, für die dritte $8{,}55 \pm 0{,}05$. Daß die früheren Angaben über das spez. Gew. des Oxyds zwischen 8,17 und 9,0 schwanken, ist nach der Feststellung der verschiedenen Modifikationen und der sicheren Tatsache, daß das Oxyd von der Darstellung her leicht Verunreinigungen zurückhält, nicht wunderbar. Nach Deichler[188]) soll beim Erkalten von auf 300° erhitzter sogenannter Wismutsäure eine allotrope Modifikation des Wismutoxyds von leuchtend goldgelber Farbe entstehen, die beim Erhitzen ziegelrot wird. Sonnenlicht verwandelt diese Modifikation nach einigen Tagen in die gewöhnliche. Das Oxyd ist bei sehr hoher Temperatur flüchtig. Seine Bildungswärme aus den Elementen geben Ditte und Metzner[68]) zu 137,8 Cal an. Die Angabe, daß Wismutoxyd lichtempfindlich ist, beruht nach Schneider[13]) auf Verunreinigungen durch einen Silbergehalt. Das Wismutoxyd zeigt eine elektrische Leitfähigkeit, die mit der Temperatur steigt. Zum Teil ist die Leitfähigkeit elektrolytischer Natur, zum andern Teile durch freie Elektronen verursacht.[188a])

Das Wismutoxyd löst sich in Säuren auf unter Bildung der dreiwertigen

Kationen $Bi^{\cdots}$. Durch zahlreiche Reduktionsmittel wie Kohle, Kohlenoxyd, Wasserstoff wird es in Glühhitze, durch Kalium und Natrium bereits bei gelinder Erwärmung unter schwacher Feuer-Erscheinung zu Metall reduziert (Gay-Lussac und Thénard). Ebenso wird es bei Rotglut durch Aluminiumcarbid Al_4C_3 reduziert.[189]) Nach Gutbier[190]) gelingt die Reduktion des Wismutoxyds quantitativ am besten durch Ammoniak bei 250° in Gegenwart von Silber und Quarz. Wismutoxyd fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen als Oxyde oder basische Salze aus.[191]) Beim Erhitzen mit Schwefel entsteht das Sulfid; mit Phosphortrichlorid soll es nach der Gleichung $7Bi_2O_3 + 7PCl_3 = 2Bi_2(PO_3)_3 + 8BiCl_2 + 2BiOCl + POCl_3$ reagieren[192]), doch scheint die Richtigkeit dieser Bildung von $BiCl_2$ nicht bewiesen. Wismutoxyd bildet mit Mannit komplexe Verbindungen: $Bi_2O_3 \cdot (C_6H_{14}O_6)_2$. Auch $Bi_2O_3 \cdot (C_6H_{14}O_6)_4$ sowie sein Hydrat mit $3H_2O$ sind bekannt.[177]) Die wasserfreien Verbindungen sind in Kali- und Natronlauge, die wasserhaltigen sogar in Wasser löslich, was wohl auf die Bildung komplexer Wismutmannitionen deutet. In älterer Zeit wurde das Wismutoxyd als Farbe benutzt; vor kurzem hat es Hempel[193]) zur Aufschließung von Silicaten an Stelle von Bleioxyd empfohlen.

Kolloidales Wismutoxyd. Bekanntlich lassen sich Lösungen von Wismutnitrat, die einen bestimmten Gehalt an Salpetersäure haben, beliebig mit Wasser verdünnen, ohne daß eine Ausscheidung basischer Salze eintritt. Ob in diesen Flüssigkeiten wahre kristalloide Lösungen basischer Wismutnitrate vorliegen, oder ob dieselben ein Hydrosol enthalten, ist noch nicht entschieden. Tatsache ist aber, daß es W. Biltz[193a]) gelungen ist, durch Dialyse einer Lösung von 3 g reinem Bismutum subnitricum in 5 ccm Salpetersäure und 100 ccm Wasser, wobei fast vollständige hydrolytische Spaltung eintritt, das Hydrosol des Wismutoxyds als eine im durchfallenden Lichte vollkommen klare, im auffallenden schwach opalisierende Flüssigkeit zu gewinnen, welche neutral reagiert. Bemerkenswert ist, daß das erhaltene Hydrosol im Gegensatz zu anderen auf gleiche Weise dargestellten Oxydsolen für sich nicht, sondern erst nach dem Eindampfen ganz schwach die Salpetersäurereaktion zeigt. Beim Durchleiten eines Stromes durch das Hydrosol tritt an der Kathode Gel-Bildung ein, während gleichzeitig durch Elektrolyse metallisches Wismut gebildet wird. Ferner läßt sich auch nach dem Paalschen Verfahren[193b]) das Hydrosol des Wismutoxyds gemischt mit kolloidalen Abbauprodukten des Eiweißes darstellen und sogar in ein festes Hydrosol überführen. Die durch Erhitzen von Eieralbumin mit Natronlauge dargestellten und durch Dialyse gereinigten Natriumsalze der Lysalbin- oder Protalbinsäure[193c, 194a]) werden mit einer Lösung von Wismutnitrat in Glyzerin versetzt und der entstehende Niederschlag durch Natronlauge in Lösung gebracht, wodurch schon das Hydrosol des Wismutoxyds entsteht. Die Reinigung geschieht durch abermalige Dialyse, und durch Eindampfen der gereinigten Lösung im Vakuum bei 60° erhält man das feste Hydrosol, welches ungefähr 20% Bi enthält. Es löst sich im Wasser am leichtesten in der Wärme zu einer gelbroten Flüssigkeit mit schwacher Opaleszenz, die von Schwefelwasserstoff schwarzbraun gefärbt wird (Bildung des Hydrosols von Bi_2S_3).

Lottermoser.

Wismutperoxyde. Außer den beschriebenen Wismutsauerstoffverbindungen sind noch solche von einem höheren Sauerstoffgehalt bekannt. Als die wichtigsten Vertreter dieser Peroxyde sind die folgenden erwähnt worden·

das Wismutsuperoxyd BiO_2 (auch die Formel Bi_2O_4 wird geschrieben) und seine Hydrate mit 1 Mol Wasser, 1/2 Mol Wasser und 1/4 Mol Wasser, das Wismutpentoxyd Bi_2O_5 und sein Hydrat $HBiO_3$, die sogenannte Wismutsäure, und die Oxyde Bi_4O_9 und Bi_2O_7. Diese Peroxyde entstehen durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Wismutoxyd resp. -hydroxyd oder Wismutsalze. Zuerst wurde ein Superoxyd beim Glühen von Wismutoxyd mit Kali beobachtet; später wurde ein solches durch Eintragen von Wismutnitrat in geschmolzenes Natronhydrat und Digerieren der erkalteten und gepulverten Masse in Salpetersäure gewonnen. Auch das Schmelzen von Wismutoxyd mit Kalihydrat und -chlorat liefert Superoxyde. Die bei weitem wichtigste Methode aber stammt von Jacquelain her und beruht auf dem Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Wismuthydroxyd suspendiert ist. Später ist dann das Chlor auch gelegentlich durch Brom ersetzt worden. Ebenso führten Versuche mit elektrolytischer Chlordarstellung zur Bildung von Peroxyden. In gleicher Weise wie die Halogene können auch andere Oxydationsmittel benutzt werden; Kaliumpersulfat und Ferricyankalium sind zu diesem Zwecke empfohlen worden. Analog wurden diese Oxydationsmittel auch in Gegenwart von Natronlauge angewendet. Wasserstoff- oder Natriumsuperoxyd allein führen nicht zur Gewinnung eines Wismutperoxyds.[279a]) Auch durch Elektrolyse von Wismutnitrat- oder Wismutnatriumtartratlösungen entstehen Peroxyde.

Die Literatur[280]) über die Wismutperoxyde ist sehr reichhaltig; eine auch nur oberflächliche Durchsicht zeigt aber, daß die Angaben der verschiedenen Autoren weit auseinandergehen; eine kritische Betrachtung des vorliegenden Materiales und eine experimentelle Nachprüfung, wie sie in jüngster Zeit von Gutbier*) und Bünz[281]) unternommen worden sind, lehren, daß das Gebiet der Wismutperoxyde noch durchaus im unklaren liegt, und die einzelnen Angaben infolge ihrer Unrichtigkeit oder Ungenauigkeit einen ziemlich wertlosen Ballast darstellen, der die anorganische Chemie unnötig belastet.

Mit Sicherheit geht aus den sorgfältigen Nachprüfungen der früheren Arbeitsmethoden durch Gutbier und Bünz hervor, daß noch niemals ein Wismutperoxyd von konstanter Zusammensetzung dargestellt worden ist, und daß die oben erwähnten Formeln BiO_2, Bi_2O_5 und die ihrer Hydrate den erhaltenen Produkten nicht entsprechen. Es ist auch wenig wahrscheinlich, daß auf den bisher vorgeschlagenen Wegen ein Peroxyd von bestimmter Zusammensetzung in Zukunft erhalten werden wird, da diese Methoden in verschiedenster Weise bereits modifiziert worden sind und dennoch niemals zu einheitlichen Produkten geführt haben.

Man kann zwei große Klassen von Wismutperoxyden unterscheiden: 1. die hellbraun gefärbten, die in heißer konzentrierter Salpetersäure total löslich sind, und 2. die dunkelrotbraun gefärbten, welche durch heiße konzentrierte Salpetersäure scharlach- bis gelbrot gefärbte Produkte geben, unter welche die sogenannte Wismutsäure zu rechnen ist. Klasse 1 wird sowohl mit verdünnter Kalilauge als mit Natronlauge und Ammoniak, Klasse 2 dagegen ausschließlich bei Gegenwart von Kalilauge gewonnen. Bei der Ausbeute spielt die Konzentration der Lauge die hauptsächliche, ihr Mengenverhältnis zur Wismutverbindung nur eine untergeordnete Rolle. Neben der Konzentration ist die Art der Suspension und das Ausgangsmaterial, als das

*) Herr Privatdozent Dr. A. Gutbier hatte die große Freundlichkeit, mir eine Zusammenfassung seiner Erfahrungen auf diesem Gebiete zu geben, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage.

Gutbier und Bünz frisch gefälltes basisches Wismuthydroxyd besonders empfehlen, von großer Wichtigkeit.

Der immer konstatierte Wassergehalt der Oxydationsprodukte ist wohl auf die Eigenschaft des Wismuts, basische Salze zu bilden, zurückzuführen.

Alle Präparate werden durch Wasser verschieden schnell zersetzt, erweisen sich schon bei der Betrachtung unter dem Mikroskop als absolut inhomogen und besitzen für die vorgeschlagenen Formeln einen viel zu geringen Gehalt an aktivem Sauerstoff; sie enthalten stets als Verunreinigungen Verbindungen des dreiwertigen Wismuts. Auch kann aus keinem Reaktionsprodukt das Kalium jedesmal mit unbedingter Sicherheit quantitativ entfernt werden. Daß einem der beschriebenen Wismutperoxyde der Charakter einer Säure — Wismutsäure $HBiO_3$ und ihre Alkalisalze sind oft zitiert worden — zukommt, erscheint Gutbier und Bünz ausgeschlossen, denn die sogenannten Salze liefern durch Salpetersäure keine einheitliche Säure, sondern werden zersetzt, und die sogenannten Säuren bilden mit Alkalilaugen keine Salze, sondern erleiden unter Sauerstoffverlust eine sehr tiefgehende Zersetzung.

Wismutsulfid. Vorkommen in der Natur s. Seite 637. Künstlich kann das Wismutsulfid Bi_2S_3 durch Zusammenschmelzen des Metalls mit einem Überschuß von Schwefel gewonnen werden[194]), wobei komplizierte Gleichgewichte entstehen[182]), oder durch Erhitzen von Wismutchlorid oder -bromid mit Schwefelwasserstoff auf höhere Temperatur[195]) oder durch Schmelzen von Rhodankalium mit Wismutoxyd.[196]) Spring[197]) gewann das Sulfid Bi_2S_3 durch Zusammenpressen eines innigen Gemenges beider Elemente unter einem Drucke von 6500 Atmosphären. Auf nassem Wege entsteht es aus Wismut- und Schwefelionen oder durch Fällung von Wismutionen durch Thiosulfationen.[198]) Auch Thioessigsäure bildet mit $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen Bi_2S_3.[199])

Das durch Schmelzen oder durch Erhitzen von gefälltem Sulfid mit Alkalisulfiden auf 200° in geschlossenem Rohre erhaltene Sulfid ist rhombisch wie das natürlich vorkommende[28a]); während Philipps Messungen[200]) eine völlige Übereinstimmung in der Kristallform des natürlichen und künstlichen Sulfids ergeben hatten, finden sich nach Rinne[201]) in den Achsenverhältnissen der künstlichen und natürlichen Kristalle Abweichungen vor. Nach G. Rose ist es mit Antimonsulfid isomorph. Das kristallisierte künstliche Sulfid bildet bleigraue, blättrig-kristallinische Massen vom spez. Gew. 6,1—6,5[109]), die sich nach dem Schmelzen stark ausdehnen[194]) und unter Abgabe von Wismut zersetzen. Der Schmelzpunkt des Sulfids liegt zwischen denen von Bi und S.[182]) Das gefällte Sulfid ist dagegen ein schwarzes amorphes Pulver vom spez. Gew. 7,001 (Karsten), das etwas Wasser zu enthalten scheint, welches bei 200° weggeht. Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Sulfid enthält immer einen Überschuß von Schwefel.[81]) Das amorphe Wismutsulfid verwandelt sich durch Druck in die kristallisierte Form, doch gebraucht es bei gewöhnlicher Temperatur Jahre dazu, während es bei 205° wesentlich schneller seine Umwandlung vollzieht.[202]) Durch Glühen, z. B. bei der Temperatur des elektrischen Ofens[203]), verliert das Wismutsulfid seinen Schwefel. In heißer Salzsäure und Salpetersäure ist es löslich, nicht aber oder nur schwer in Alkalien und Alkalisulfiden (siehe dazu unten Stillmann[204]) und Stone[205])). Wasserstoff, Wasserdampf und Phosphorwasserstoff zerlegen es bei höherer Temperatur, durch Kohle (bes. bei Gegenwart von Natriumcarbonat) wird es zu Metall reduziert. Mit Wismut läßt sich das Wismutsulfid in allen Verhältnissen zusammenschmelzen; das Gemenge erstarrt in wohlausgebildeten Kri-

stallen.[206]) Die Tatsache, daß ganz reine Erdalkalisulfide keine Phosphoreszenz zeigen, wohl aber durch Schwermetalle und daher auch mit Wismut verunreinigte, ist wahrscheinlich auf die Bildung einer festen Lösung von Wismut- und Erdalkalisulfid zurückzuführen.[207]) Die Leitfähigkeit der an Bi_2S_3 (aus kolloidaler $Bi(OH)_3$-Lösung mit H_2S gefällt) gesättigten wäßrigen Lösung ist nach O. Weigel[284]) $0{,}537 \cdot 10^{-6}$ bei 18^0. Nimmt man an, daß die Wanderungsgeschwindigkeit von $Bi^{\cdots}$ in grober Annäherung gleich der von $As^{\cdots}$ ($^1/_3$ As = 85) und daß Bi_2S_3 in seiner Lösung praktisch ganz hydrolysiert ist, so berechnet sich die Löslichkeit von Bi_2S_3 zu $0{,}35 \cdot 10^{-6}$ Mol/l. Das Wismutsulfid ist befähigt, unter Aufnahme von Schwefel, komplexe Anionen zu bilden, die den Sulfoanionen des Antimons und Arsens analog sind, aber nicht so leicht wie diese durch Addition von Schwefelionen gebildet werden, so daß sich Wismutsulfid nicht leicht wie Arsen- oder Antimonsulfid in Schwefelammonium oder K_2S[205]) auflöst. Dagegen soll Bi_2S_3 in Na_2S nicht unerheblich löslich sein.[204]) Eine Bestätigung dieser Angaben über die verschiedene Löslichkeit in K_2S, $(NH_4)_2S$ und Na_2S würde von Interesse sein. Sulfosalze erhält man nach Schneider[208]) durch Zusammenschmelzen von Wismut mit Alkalicarbonaten und Schwefel oder von höheren Wismutoxyden und Schwefelalkali.[209]) Diese Salze haben die Zusammensetzung $KBiS_2$ und $NaBiS_2$ und sind bei Luftabschluß beständige, metallglänzende Verbindungen. Salze derselben Zusammensetzung bilden sich auch nach langem intensivem Erhitzen von Wismutoxyd mit Sulfocyankalium.[196]) Ebenfalls als Salze von Wismutschwefelanionen können aufgefaßt werden die natürlich vorkommenden Mineralien Kupferwismutglanz $CuBiS_2$, Bleibismutit $Pb_2Bi_2S_5$, Wismutkupferblende $Cu_6Bi_2S_6$ und Wismutbleikupferblende $(PbCu_2)_3Bi_2S_6$. Ditte[210]) beschreibt das Doppelsulfid $Bi_2S_3 \cdot 4K_2S \cdot 4H_2O$. Hanns[211]) empfiehlt zur Bestimmung von Bi_2S_3 die Behandlung mit Ferrisulfat nach der Gleichung $Bi_2S_3 + 6Fe^{\cdots} = 2Bi^{\cdots} + 6Fe^{\cdot\cdot} + 3S$ und Titration des gebildeten $Fe^{\cdot\cdot}$.

Kolloidales Wismutsulfid. Das Hydrosol des Wismutsulfids ist von Winssinger[211a]) durch Behandlung einer sehr stark verdünnten Wismutsalzlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten und durch nachfolgende Dialyse von der Hauptmenge der Elektrolyte befreit worden. Es stellt eine nur in dünner Schicht und stark verdünntem Zustande rötlichbraun durchsichtige Flüssigkeit dar, deren Absorptionsspektrum Auslöschung vom Violett bis Grün und Schwächung des Rot aufweist, während bei sukzessiver Verstärkung der Schicht zuletzt das Rot des Spektrums verschwindet. Das Hydrosol ist für sich beständig, wird aber von allen Elektrolyten sofort ins Gel verwandelt.

Lottermoser.

Wismutsulfochlorid. Dem einwertigen Bismuthyl $BiO^{\cdot}$ analog kann ein Sulfobismuthyl $BiS^{\cdot}$ erwähnt werden, dessen Hydroxyd oder Hydrosulfid freilich nicht bekannt ist, von dem aber die Haloide existieren. Das Chlorid BiSCl bildet sich entweder durch Zusammenschmelzen von Ammoniumwismutchlorid mit Schwefel bei Abschluß von Luft, durch mäßiges Erhitzen des Ammoniumwismutchlorids oder Wismutchlorids im Schwefelwasserstoffstrome, durch Erhitzen von Schwefel mit Wismutchlorid[169, 212]), beim Eintragen von Schwefelwismut in schmelzendes Ammoniumwismutchlorid bis zur Sättigung und nachherigem Lösen des überschüssigen $BiCl_3$ in HCl-haltigem Wasser oder aus Chlor und Wismutsulfid.[195]) Das Sulfochlorid bildet in Wasser und Salzsäure unlösliche dunkelgraue Nadeln. Durch Alkalien ist das Chlor ausziehbar.[212])

Wismutsulfobromid. Das Sulfobromid BiSBr entsteht durch Erhitzen von Wismutbromid und Schwefelwasserstoff auf nicht zu hohe Temperaturen.[195]

Wismutsulfojodid. Das Sulfojodid BiSJ erhielten Muir und Eagles[195] in unreinem Zustande beim Erhitzen von Wismutsulfid mit -jodid. Es ist stets mit etwas Sulfid verunreinigt.

Wismutoxysulfide sind mehrfach erwähnt worden. Ein Mineral Bi_4O_3S kommt im Altai unter dem Namen Karelinit vor. Eine Verbindung Bi_2O_3S, welche der verdoppelten Formel des sogenannten Wismutsuperoxyds (s. S. 660) entsprechen würde, wurde von Scherpenberg[209] durch Einwirkung von trocknem Schwefelwasserstoff auf sogenanntes Wismutpentoxyd erhalten. Durch Erhitzen von Schwefel mit Wismutoxyd bis zur Rotglut soll eine graue metallische Masse von der Zusammensetzung $Bi_6O_3S_4$ entstehen.

Wismutselenid, Bi_2Se_3. Nach Berzelius[104] verbindet sich Wismut mit Selen unter Feuer-Erscheinung zu Bi_2Se_3. Über das Schmelzen von Se mit Bi siehe S. 650. Die Verbindung ist silberweiß, glänzend und hat kristallinischen Bruch. Sie hat das spez. Gew. 6,82 und ist leicht zu pulvern. Aus einer wenig sauren Lösung von Wismutnitrat fällt Selenwasserstoff schwarzes Selenid, das sich in HNO_3 löst, in kaustischen und Schwefelalkalien dagegen unlöslich ist. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem metallglänzenden Regulus und entläßt beim Glühen Selen.[213]

Analog wie beim Wismutsulfid (s. S. 662) ist auch hier in dunkelgrauen Kristallnadeln das Selenbismuthylchlorid BiSeCl erhältlich. Die Selenverbindung ist gegen Säuren beständiger als die Schwefelverbindung.

Wismuttellurid, Bi_2Te_3. In der Natur finden sich Erze bestehend aus Wismut und Tellur vor (siehe die Gruppe der Tellurwismutmineralien beim Vorkommen), von denen Bi_2Te_3 wohl das wichtigste ist. Nach Gutbier[214] lassen sich Legierungen von Wismut und Tellur nach willkürlichen Verhältnissen durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente im Wasserstoffstrome (im offenen Tiegel oder in einer Kohlensäureatmosphäre finden störende Oxydationen statt) darstellen. Nach Mönkemeyer[215] zeigt die Schmelzkurve von Tellurwismutgemischen außer den Schmelzpunkten von Tellur und Wismut zwei eutektische Punkte B und D und ein Maximum bei C. Punkt B entspricht 98,5 Atomprozenten Wismut und 261°, Punkt D 9 Atomprozenten und 388°. Punkt C liegt bei 40 Atomprozenten Wismut und 573°. Punkt C entspricht der Verbindung Bi_2Te_3. Andere Verbindungen existieren nicht. Die Ansicht von Rose und Groth, daß die Legierungen isomorphe Gemenge der beiden Elemente sind, ist unzutreffend.[4, 216] Ein Wismutditellursulfid Bi_2Te_2S kommt in der Natur vor und heißt Tetradymit.

Wismutnitrid, BiN. Aus Wismutjodid und Kaliumamid KNH_2 in flüssigem Ammoniak entsteht Wismutnitrid BiN als dunkelbrauner Niederschlag, der beim Erhitzen oder durch Berührung mit Wasser explodiert.[217]

Wismutphosphid (?). Über Verbindungen von Wismut und Phosphor liegen mannigfache, aber durchweg unsichere und ungenaue Angaben vor. Nach Pelletier wird mit Phosphor geschmolzenes Wismut brüchiger und weniger blättrig.[194] Trockner PH_3 verwandelt bei 100° $BiCl_3$ unter Entweichen von HCl in einen schwarzen Körper, der vielleicht BiP ist[218] und bei höherer Temperatur unter Zurücklassung von phosphorhaltigem Wismut verbrennt. Ebenso fällt aus $Bi(NO_3)_2$-Lösung durch Einleiten von PH_3 ein schwarzer Niederschlag, der bei der Destillation seinen P-Gehalt verliert.[104, 219]

Wismutarsenid (?). Durch Einleiten von Arsenwasserstoff in Wismutlösung fällt ein Niederschlag von Arsenwismut, das beim Erhitzen fast seinen ganzen As-Gehalt verliert.[104]) Durch Zusammenschmelzen von Wismut und Arsen entstehen Legierungen.

Wismut und Antimon. Die beiden Elemente können in jedem Verhältnis zusammengeschmolzen werden.

Wismutchlorat. Wismuthydroxyd löst sich in Chlorsäure auf; die Lösung zersetzt sich aber beim Eindampfen.[220])

Wismutperchlorat entsteht durch Erhitzen von Wismutpulver mit einer wäßrigen Lösung von Überchlorsäure. Es ist ein weißes amorphes Pulver, das in Wasser sehr schwer löslich, in Mineralsäuren leicht löslich (in Schwefelsäure weniger) ist und sich beim Glühen in das Chlorid verwandelt.[221])

Wismutbromat. Durch Übergießen von frisch gefälltem Wismuthydroxyd mit wäßriger Bromsäure entsteht nach längerem Stehen ein weißes, nicht kristallisiertes Pulver, dem Rammelsberg[222]) die Formel $3Bi_2O_3 \cdot 2Br_2O_5 \cdot 6H_2O$ gibt, und das er als basisches Wismutbromat anspricht. Bei 150 bis 160° verliert es das Wasser und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung des normalen Oxybromids. Die von dem obigen basischen Salze abfiltrierte Lösung hinterläßt beim Eindampfen unter Entwicklung von Sauerstoff und Brom ein wenig luftzerfließliches Salz.

Wismutjodat wird aus Wismutionen durch Jodationen als weißer, in Waßer nicht, in Salpetersäure sehr wenig löslicher weißer Niederschlag gefällt.[223]) Aus essigsauren Lösungen kann das Wismution durch Jodat quantitativ gefällt werden.[224]) Der Körper zeigt die Zusammensetzung eines basischen Salzes, wird bei 100° wasserfrei und zerfällt bei stärkerem Erhitzen.

Wismutthiosulfat. Wismutionen werden durch Thiosulfationen nicht gefällt, sondern die Lösung zersetzt sich unter Abgabe von Wismutsulfid (s. d.). Fügt man aber zu der Lösung Kaliumionen und Alkohol, so entsteht ein gelbgrüner kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $K_3Bi(S_2O_3)_3 \cdot H_2O$. Wegen seiner geringen Löslichkeit ist dieses Salz von Carnot[225]) zur quantitativen Bestimmung sowohl des Wismuts wie des Kaliums vorgeschlagen worden; nach Küster und Grüters[226]) ist dieses Salz aber analytisch wenig brauchbar, da das Kaliumsalz mit dem isomorphen Natriumsalz verunreinigt ausfällt. Die analogen Salze mit den anderen Alkalimetallen und Barium hat Hauser[227]) beschrieben. Eine komplizierte Verbindung erhielten Hofmann und Höchtlen[228]) aus Wismutchlorid, Alkohol und Ammoniumpolysulfid; sie geben ihrer Verbindung die Formel $(NH_4S_4)(NH_4S_2O_3)BiSSBi(S_2O_3NH_4)(S_4NH_4)$. Die Fällung von Wismutsulfid aus Wismutsalzlösungen durch Thiosulfationen ist zur quantitativen Bestimmung empfohlen worden.[198])

Wismutsulfit. Durch Einwirkung von SO_2 auf Wismutionen oder Wismuthydroxyd entsteht das Sulfit als eine unlösliche Verbindung, die beim Erhitzen fast ihren gesamten Säuregehalt abgibt.[229]) Durch längere Einwirkung von schwefliger Säure auf Wismutionen erhielt Röhrig[230]) ein basisches Salz von der Zusammensetzung $(BiO)_3Bi(SO_3)_3 \cdot 5H_2O$. Durch Einwirkung von Natriumsulfit auf angesäuerte Lösungen von Wismutionen entstehen verschiedene Gemenge von Bismuthylsulfit $(BiO)_2SO_3$ mit $Bi(OH)SO_3$.[231])

Wismutsulfat. Das normale Salz $Bi_2(SO_4)_3$ entsteht bei der Auflösung von metallischem Bi in H_2SO_4 unter SO_2-Entwicklung[110]) oder durch Lösung

von Bi_2O_3 in mäßig verdünnter Schwefelsäure[232]*) oder durch Eintragen von Bi_2S_3 in überschüssige konz. H_2SO_4.[233]) Es bildet feine, weiße, sehr hygroskopische Nadeln. $Bi_2(SO_4)_3$ ist mit den Sulfaten von La, Di und Y isomorph.[234]) Durch Digerieren mit Wasser bei verschiedenen Temperaturen entstehen H_2O-haltige Salze: $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$, $Bi_2(SO_4)_3 \cdot 3^1/_2H_2O$ und das basische Salz $(BiO)(OH)SO_4$. Das neutrale Salz absorbiert 3 Mol HCl und bildet dann eine feste Masse, die wahrscheinlich ein Chlorsulfat mit komplexem Anion vorstellt. Durch einen trockenen NH_3-Strom wird Wismutsulfat vollständig reduziert.[235]) Über Fluoreszenzerscheinungen, welche geringe Mengen von Wismutsulfaten den Sulfaten der alkalischen Erden erteilen und ihre Spektren siehe Lecoq de Boisbaudran.[236])

Außerdem sind einige basische und saure Salze beschrieben, deren Existenz als Individuen aber zweifelhaft ist; wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Gemenge von Sulfat, Oxyd und H_2O in wechselnden Verhältnissen. Heintz[237]) gibt die folgenden drei Verbindungen an: $Bi_2O_3 \cdot SO_3$, $Bi_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$ und $Bi_2O_3 \cdot SO_3 \cdot 2H_2O$. Von der zweiten Formel wird noch ein Hydrat $2H_2O$ beschrieben. Siehe dazu noch Lagerhjelm[110]), Leist[232a]) und Ruge.[238]) Durch Erhitzen einer Bismutnitratlösung mit Natriumsulfat im geschlossenen Rohre erhielt Athanasesco[239]) das Salz $3Bi_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 3H_2O$. Über basische Sulfate gibt Adie[240]) folgende Angaben: Aus Schwefelsäure kristallisieren je nach der Konzentration:

$$5Bi_2O_3 \cdot 11SO_3 \cdot 17H_2O, \quad Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O, \quad Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 3H_2O.$$

Aus reiner H_2SO_4 kristallisieren über 170° $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot H_2O$ und unter 170° $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 10H_2O$. Bei 170° zersetzen sich die sauren Sulfate in das normale Salz. Nach Allan[241]) ergibt sich beim Rühren von saurem Wismutsulfat mit Schwefelsäurelösungen wechselnder Konzentration folgendes: Mit Schwefelsäure von 51,4 Proz. an aufwärts steht saures Wismutsulfat im Gleichgewicht, mit Schwefelsäurelösungen von 5,4 bis 51,4 Proz. das Salz $Bi_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 2^1/_2H_2O$ und mit Schwefelsäurelösungen unter 5,4 Proz. das Salz $Bi_2O_3 \cdot SO_3$. Das von Adie beschriebene Salz $5Bi_2O_3 \cdot 11SO_3 \cdot 17H_2O$ konnte Allan nicht erhalten.

Zu erwähnen ist noch ein Doppelsalz $K_3Bi(SO_4)_3$, welches Heintz[237]) aus einer konzentrierten Lösung von salpetersaurem Wismut durch eine Lösung von neutralem oder primärem Kaliumsulfat erhielt.

Das Wismut bildet alaunähnliche Verbindungen. Kaliumwismutalaun (aber ohne Kristallwasser) $KBi(SO_4)_2$ erhielt Ira Remsen[143]) durch Zersetzen von $KBiCl_4$ (s. d.) beim Erwärmen mit konzentrierter H_2SO_4. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich; beim Kochen mit Wasser entsteht Bismuthylsulfat $(BiO)_2SO_4$, das sich in der Kälte abscheidet. Durch Zusatz von Natrium- resp. Ammoniumsulfat erhielt Lüddecke[242]) kristallinische Niederschläge von $NaBi(SO_4)_2$ und $NH_4Bi(SO_4)_2$.

Wismutnitrat. Das normale Wismutnitrat $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ entsteht durch Lösen von gepulvertem Metall in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur Kristallisation; war das angewendete Wismut rein, so ist die Lösung klar; die aus käuflichem Metall hergestellte Lösung enthält aber eine

---

*) Leist[232a]) konnte nach dieser Methode kein normales Sulfat erhalten, sondern nur ein saures Salz $Bi_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 7H_2O$ auch $9H_2O$, welches durch mehrtägiges Waschen in ein basisches Salz $4Bi_2O_3 \cdot 3SO_3 \cdot 15H_2O$ übergehen soll. Wahrscheinlich handelt es sich um Gemenge mehrerer Körper.

Trübung, die aus Au, Ag und Wismutselenid- und -tellurid (?) besteht.[243]) Die Lösung muß durch Asbest oder Glaspulver filtriert werden, da sie Papier zerstört. Das Nitrat bildet große säulenförmige trikline Kristalle von obiger Zusammensetzung.[122, 238, 244]) Über die Zersetzlichkeit dieser Kristalle liegen verschiedene Angaben vor. Nach einigen zersetzen sich die Kristalle bei 75,5° und verlieren Wasser und Salpetersäure. Nach Gladstone[244]) dagegen soll der Gewichtsverlust erst bei 150° deutlich werden, wobei schließlich $BiONO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ zurückbleibt, das bis 260° ohne weitere Zersetzung erhalten werden kann. Nach Yvon[245]) soll bei 140° $2(BiONO_3) \cdot {}^1/_2H_2O$, nach Ruge[246]) bei 78° $Bi_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot H_2O$ (= $Bi(NO_3)_3 \cdot BiONO_3 \cdot H_2O$) entstehen, das erst später in $BiONO_3 \cdot H_2O$ übergeht. Das Salz $Bi(NO_3)_3 \cdot BiONO_3 \cdot H_2O$ bleibt auch beim Trocknen des neutralen Nitrats über H_2SO_4 oder Kali zurück (Graham[244])). Bei der Destillation entsteht zuerst $BiONO_3$ und dann reines Bi_2O_3 (Berzelius[244])); die Bildung von Bi_2O_3 erfolgt nach Gladstone[244]) bei 260°. Über Verdampfung des Nitrats bei gewöhnlicher Temperatur siehe Zenghelis.[244a]) Wismutnitrat bildet mit Lanthan- und Didymnitrat isomorphe Mischkristalle.[234]) Das Salz wirkt stark ätzend, indem es hydrolytisch gespalten ist, und verpufft auf glühenden Kohlen unter schwachem Funkensprühen (Brugnatelli). Das Salz ist in verdünnter Salpetersäure löslich. In ganz wenig Wasser löst es sich zu einer sauren Flüssigkeit, die unter Salpetersäureabgabe zersetzt wird, indem sich $BiONO_3$ abscheidet. Je mehr Wasser zugesetzt wird, desto mehr basisches Salz wird gebildet.[244, 247, 248]) Bei Behandlung von einem Teil Wismutnitrat mit 50000 Teilen Wasser geht gar kein Wismut mehr in Lösung. Bei der elektrolytischen Zersetzung in der Nitratlösung zeigt sich ein Oxydpunkt bei 1,86 Volt, wobei sich ein gelbes Oxyd (vielleicht Bi_2O_5) abscheidet, an dem bei etwas höherer Spannung stark ozonhaltiger Sauerstoff entwickelt wird.[249]) Die salpetersaure Lösung gibt mit Alkalithalliumhaloiden Niederschläge, die sich in gesättigten Ammoniumsalzlösungen lösen.[250])

Durch allerlei hydroxylhaltige Verbindungen wird das Wismution offenbar (analog der Borsäure, dem Cu-Tartrat usw.) in komplexe Bindung gebracht, die aber noch nicht rationell untersucht ist. So bewirkt z. B. Mannit, daß Wismutnitrat sich in Wasser klar löst. Die Lösung kann als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Wismutsalzen (Oxalat, Subgallat, Salicylat, Borat, Nitrit usw.) dienen.[177]) Wismutnitrat wirkt bei Gegenwart von Alkali auf das optische Drehungsvermögen von Zuckern, höheren Alkoholen und Oxysäuren, was auf die Bildung komplexer Wismutionen hinweist.[251])

Wismutnitrat kann mit vielen zweiwertigen Metallen Doppelnitrate von der Formel $2M^{II}(NO_3)_2 2Bi(NO_3)_3 \cdot 24H_2O$ bilden.[252]) Mit Phenylhydrazin entsteht das Salz $Bi(N_2H_3C_6H_5)_6(NO_3)_3$.[137a u. b]) Andere Hydrate siehe bei Rutten[253]) (s. folg. Seite). Mit organischen Radikalen bildet das Nitrat fünfwertige Wismutverbindungen, z. B. $(C_6H_4CH_3)_3Bi(NO_3)_2$.[12])

Basische Wismutnitrate: Bereits 1600 beobachtete Libavius, daß eine Wismutsalzlösung durch Wasser getrübt wird. Lemery beschrieb dann 1681 die Herstellung von basisch salpetersaurem Wismut als Schminke (Blanc d'Espagne). Auch Boyle gab 1675 an, daß salpetersaure Wismutnitratlösung durch Wasser gefällt wird. Demungeachtet glaubten viele Chemiker, daß die Fällung nur bei Gegenwart von Cl' stattfände, eine Meinung, die aber 1739 von Pott widerlegt wurde. In den Arzneischatz wurde basisch salpetersaures Bi von Odier 1768 eingeführt.[2])

Die Zusammensetzung des basischen Wismutnitrats, das durch Wasser aus

der salpetersauren Lösung des Nitrats gefällt werden kann, wechselt nach der Menge und Temperatur des zugesetzten Wassers, der Zeit, während der das ausgefällte Salz mit der darüber stehenden Flüssigkeit in Berührung geblieben ist, und der Dauer des Auswaschens. Daher gehen die Angaben verschiedener Autoren über die Zusammensetzung des Niederschlages weit auseinander.[254]) Viele der zahlreichen beschriebenen Verbindungen stellen keine chemischen Individuen, sondern Gemische verschiedener basischer und neutraler Salze in wechselnden Mengenverhältnissen dar.

Eine genaue Feststellung der einzelnen basischen Salzindividuen und die Bestimmung ihrer Existenzgebiete ist erst auf phasentheoretischer Grundlage möglich. Das System Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O läßt in maximo 5 Phasen im Gleichgewicht nebeneinander zu. Das System besitzt jedoch dann keine Freiheit mehr, so daß ein solcher Quintupelpunkt (Dampf, Lösung, 3 feste Bodenkörper) bei beliebig gewählter Temperatur nicht zu erreichen ist. Bei vorgeschriebener Temperatur herrscht bei Anwesenheit zweier fester Salzindividuen vollständiges Gleichgewicht, und die Lösung hat dann eine invariante Zusammensetzung, so daß solche Quadrupelpunkte durch Bestimmung der Zusammensetzung der Lösung charakterisiert sind.

Ditte[255]) fand, daß sich neutrales Wismutnitrat mit Wasser von 70° so lange in basisches Salz und Salpetersäure umsetzt, bis die Lösung 83 g N_2O_5, d. h. 1,54 n H·-Ion im l enthält. Darnach befinden sich bei dieser Zusammensetzung der Lösung neutrales Salz und ein nicht näher bestimmtes basisches Nitrat (erstes Hydrolysenprodukt bei 70°) im Gleichgewicht. Bei höherer Temperatur ist entsprechend der wachsenden Hydrolyse eine höhere HNO_3-Konzentration erforderlich, um neutrales Salz als Bodenkörper zu erhalten.

Genauere Untersuchungen rühren von Allan[257]) her. Ausgehend von $Bi(NO_3)_3$ oder $BiONO_3$ fand er bei 21° das basische Salz $6Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5$ (oder ein Hydrat) im Gleichgewicht mit Lösungen von 0,0293 bis ca. 0,318 n H·. Bei weiterer Zunahme des Säuregehalts wurde $BiONO_3$ als Bodenkörper gefunden. Der Gleichgewichtspunkt beider Phasen wurde nicht genau festgestellt, liegt aber jedenfalls zwischen 0,318 und 0,426 n H·. Ähnlich ergab sich bei 50°

Säuregehalt	Bodenkörper
0,057*)—0,286	$2Bi_2O_3 \cdot N_2O_5$
0,286 —0,466*)	$6Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5$.

Bei 75° wurde $6Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5$ im Gleichgewicht mit Lösungen von 0,109*) bis 0,314*) n H· gefunden.

In allen Fällen untersuchte Allan nur das Verhältnis $Bi_2O_3 : N_2O_5$ im Bodenkörper. Auf eventuelle Hydratindividuen wurde keine Rücksicht genommen.

Eine systematische Untersuchung des Systems Bi_2O_3, N_2O_5, H_2O führte Rutten[258]) aus, der auch die verschiedenen neutralen und basischen Hydratindividuen ermittelte. Das untersuchte Temperaturgebiet erstreckte sich von 9—75°. In allen Fällen wurden in Lösung und Bodenkörper die Verhältnisse $Bi_2O_3 : N_2O_5 : H_2O$ bestimmt. Die Zusammensetzung der Kristalle, die sich bei Trennung von der Mutterlauge leicht zersetzen, wurde nach der

*) Diese Zahlen bedeuten nicht Grenzen der Existenzgebiete; diese dürften sich noch weiter erstrecken, doch liegen keine genaueren Untersuchungen vor.

Methode von Schreinemakers (vergl. allg. Band) sehr exakt ermittelt. So konnten folgende Individuen mit Sicherheit festgestellt werden:

Neutrale Salze.	Basische Salze.
$Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 10H_2O$	$Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 2H_2O$
$Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 4H_2O$	$Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 1H_2O$
$Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 3H_2O$	$6Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5 \cdot 8(9)H_2O$
	$2Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 1H_2O$

Wahrscheinlich existieren auch die basischen Salze

$Bi_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$

$10Bi_2O_3 \cdot 9N_2O_5 \cdot 7(8)H_2O$.

Im folgenden sind die gefundenen Quadrupelpunkte zusammengestellt:

Temp.	Gelöst in 1000 Mol H_2O		Feste Phasen
	Mol Bi_2O_3	Mol N_2O_5	
9°	26,7	88,2	$BiO_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 10H_2O$ und $Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 1H_2O$
20°	30,1	98,6	
30°	33,6	112,3	
50°	41,8	148,4	
64°	55,5	183,1	
65°	57,2	190,8	
75,5°	87,9	288,4	
72°	96,0	327,0	
11,5°	44,5	39,6	$Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 10H_2O$ und $Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 3H_2O$
20°	51,0	405,4	
50°	66,5	444,2	
65°	80,0	454,4	

Die Quadrupelkurve für die festen Phasen $Bi_2O_3 \cdot 3N_2O_5 \cdot 10H_2O$ und $Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 1H_2O$ besitzt bei 75,5° ein Temperatur-Maximum. Die Feststellung der Isothermen der einzelnen Salze zeigte, daß die Löslichkeit des neutralen Salzes mit $10H_2O$ bei steigender Temperatur wächst, während die des basischen Salzes $Bi_2O_3 \cdot N_2O_3 \cdot H_2O$ abnimmt. Eine klare Lösung von Wismutnitrat kann also beim Erwärmen sich trüben oder klar bleiben, je nachdem, an welchem Salz sie gesättigt ist.

Über die einzelnen basischen Nitrate ist folgendes zu bemerken:

$Bi_2O_3 \cdot 2N_2O_5 \cdot 2H_2O$ (?). Wurde zufällig bei der Zersetzung des neutralen 10-Hydrats bei 75,5° gefunden, als das neutrale 3-Hydrat hinzugefügt wurde. Hat ausgebildete Kristalle; Auslöschungswinkel 40° (Rutten).

$Bi_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot 2H_2O$ oder $BiONO_3 \cdot H_2O$ ist das erste Zersetzungsprodukt des neutralen 10-Hydrats durch Wasser. Es entsteht durch Einwirkung von kalter, verdünnter (unter 6 Proz. N_2O_5) Salpetersäure auf das neutrale Salz oder von kaltem Wasser auf seine saure Lösung. Es bildet dünne, kristallinische Plättchen ohne bestimmte Kristallform, die Mutterlauge festhalten. Die Dampfspannung der gesättigten Lösung des Salzes beträgt bei 15° 10,6 bis 10 mm (Rutten).

$Bi_2O_3 \cdot N_2O_5 \cdot H_2O$ entsteht aus dem 2-Hydrat gleicher Zusammensetzung, wenn dieses mit seiner Mutterlauge längere Zeit in Berührung bleibt. Das

2-Hydrat ist also instabil, doch ist die Umwandlung sehr langsam, und die flüssige Phase ändert ihre Zusammensetzung fast gar nicht (Janssen, Becker, Yvon[254]), Rutten[253])). Ferner entsteht das Salz bei der Zersetzung des neutralen 10-Hydrats bei 75,5° (Graham[254a]), Gladstone[254]), Ruge[254b]), Rutten[253])). Es bildet monokline oder hexagonale Kristalle.

$6Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5 \cdot 8(9)H_2O$. Rhombische Kristalle (Becker, Janssen, Heintz[254]), Ruge[254b]), Rutten[253]), Allan[257])).

$10Bi_2O_3 \cdot 9N_2O_5 \cdot 7(8)H_2O$ (?). Hat ausgebildete Kristalle mit einem Auslöschungswinkel von 90° (Rutten).

$2Bi_2O_3 \cdot 1N_2O_5 \cdot 1H_2O$. Kristallinisches Pulver mit höherem Brechungsindex als CS_2(1,6) (Ruge[254b]), Lüddecke[254]), Ditte[254]), Rutten[253]), Allan[257])).

Schließlich hat A. de Schulten[258]) die basischen Salze $5Bi_2O_3 \cdot 5N_2O_5 \cdot 9H_2O$ und $5Bi_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 8H_2O$ in bestimmbaren Kristallen hergestellt.

Die Nichtexistenz einer Reihe anderer früher beschriebenen basischen Nitrate ist von Rutten bewiesen worden.

Verwendung basischer Wismutnitrate. Da basisches Wismutnitrat in der Pharmazie offizinell ist und die verschiedenen Pharmakopöen einen verschiedenen Gehalt an Oxyd vorschreiben, so muß man sich bei der Darstellung offizineller Präparate genau nach den Vorschriften der entsprechenden Pharmakopöen richten. In allen Fällen handelt es sich um Gemische mehrerer basischer Salze.[253, 256])

Ein eventuelles Pernitrat s. [283]).

Wismutnitrit. Das Bismutylnitrit entsteht durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer Wismutnitratmannitlösung (s. d.) und bildet einen gelblichweißen Niederschlag, der beim Erhitzen über 60° unter Verlust von NO_2 zerfällt. Er hat die Formel $BiONO_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$. Das Wasser entweicht beim Stehen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure.[177]) Ferner sind folgende komplizierte Doppelnitratnitrite von Ball[259]) beschrieben worden. Setzt man eine Lösung von Wismutnitrat in Natriumnitrit bei 0° zu einer gesättigten Ammoniumnitratlösung, so entsteht eine sehr unbeständige gelbe Verbindung, der die Zusammensetzung $Bi(NO_2)_3 \cdot 2NH_4NO_2 \cdot NH_4NO_3 \cdot NaNO_3$ zukommen soll. Gießt man eine Lösung von Wismutnitrat in konzentrierter Ammoniumnitratlösung bei 0° in eine gesättigte Natriumnitritlösung, die nitrose Gase enthält, so entsteht ein beständigeres $Bi(NO_2)_3 \cdot 2NH_4NO_2 \cdot NaNO_2$. Ein beständiges orangegelbes Wismutkaliumnitrit $Bi(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2 \cdot H_2O$ entsteht, wenn nitrose Gase in eine Suspension von Wismuthydroxyd in konzentrierte Kaliumnitritlösung geleitet werden. Diese Salze werden durch Wasser zerlegt und zeigen grüne Fluoreszenz.

Wismutphosphit fällt aus einer durch Ammoniak neutralisierten Lösung von phosphoriger Säure beim Zusatz einer Wismutchloridlösung als weißer, beim Erhitzen Wasserstoff entwickelnder Niederschlag (Rose). Das Salz $Bi_2(HPO_3)_3 \cdot 3H_2O$ entsteht nach Grützner[260]) aus phosphoriger Säure und Wismutoxyd in weißen, in Wasser wenig löslichen mikroskopischen Nadeln und nach Vanino und Hartl[177]) aus Wismutnitratmannitlösung und phosphoriger Säure.

Wismuthypophosphit $Bi(H_2PO_2)_3 \cdot H_2O$ entsteht aus Kaliumhypophosphit und Wismutnitratlösung als weißes kristallinisches Pulver, das beim Erhitzen zerfällt: $3Bi(H_2PO_2)_3 = 2Bi + Bi(PO_3)_3 + 6P + 9H_2O$.[261]) Das Hypophosphit kann zur quantitativen Wismuttrennung von anderen Metallen dienen.[262])

Wismutorthophosphat. $BiPO_4$ fällt durch Natriumphosphat aus einer salpetersauren Lösung von Wismutnitrat als weißer unlöslicher Niederschlag.[263]) A. de Schulten[258]) erhielt es in mikroskopischen monoklinen Prismen vom spez. Gew. D_{15} 6,323 durch langsames Eintropfen von Wasser in eine heiße Lösung von Wismutnitrat und Natriumphosphat in ziemlich konzentrierter Salpetersäure. Gegen Wasser ist es nur mäßig beständig.[265]) Es ist etwas in Wismutchloridlösung löslich und wird durch Kochen mit Kalilauge zersetzt.[264]) Es ist in siedendem Wismutchlorid etwas löslich und gibt nach der Methode der Dampfspannungserniedrigung das normale Molekulargewicht entsprechend der Formel $BiPO_4$.[136]) Aus Wismutnitratmannitlösung fällt durch Phosphationen $BiPO_4 \cdot 3H_2O$.[177]) Ein basisches Orthophosphat $2BiPO_4 \cdot 3Bi_2O_3$ beschreibt Cavazzi[266]), der es durch Fällen einer ammoniakalischen Natriumphosphatlösung mit Wismutcitrat erhielt.

Wismutpyro- und -metaphosphat sind nach Montemartini und Egidi[265]) nicht herstellbar und existieren höchstens unmittelbar nach der Fällung, gehen aber bereits beim Waschen mit Wasser in das Orthophosphat über. Darnach sind die früheren Angaben von Chancel[263]), Schwarzenberg[267]) und Persoz zu korrigieren, die angeben, durch Fällung von Wismutsalzen mit den entsprechenden Phosphatanionen die verschiedenen Wismutsalze erhalten zu haben. Fleitmann[268]) beschreibt ein Metaphosphat (Tetrametaphosphat), das durch Zusammenschmelzen von Wismutoxyd mit überschüssiger Metaphosphorsäure entstehen soll.

Das käufliche Bismutum phosphoricum solubile der Fabrik Gehe & Co. enthält noch Natrium; es liegt ein sehr kompliziertes Molekül vor, das Wismut im Anion enthält.[265])

Sulfophosphorsaures Wismut $BiPS_4$ entsteht beim Erhitzen von fein gepulvertem Wismut mit einem Überschuß von Phosphorpentasulfid. Es ist auch aus Wismutchlorid und Phosphorpentasulfid erhältlich und stellt eine kristallinische schwarzbraune Masse dar von blättrigem Bruch wie Antimon. Im fein zerriebenen Zustande ist es rot (wie roter Phosphor). Es verbrennt unter Entwicklung von SO_2 und wird beim Kochen mit Säuren zersetzt.[269])

Wismutarsenat entsteht durch Zusatz von Arsensäure oder arsensaurem Natrium zu einer salpetersauren Lösung von Wismutnitrat. Es besitzt nach dem Trocknen bei 120° die Formel $BiAsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ und nach dem Glühen $BiAsO_4$. Nach A. de Schulten[258]) ebenso wie das Phosphat hergestellt kristallisiert es in mikroskopischen monoklinen Prismen von D_{15} 7,142. Wegen seiner Unlöslichkeit in Säuren hat es Salkowski[86]) zur quantitativen Bestimmung des Wismuts empfohlen. Es ist weiß, geschmacklos und schwer schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle liefert es Arsen und arsenhaltiges Bi, das in Wasser und Salpetersäure unlöslich, in Salzsäure löslich ist. Cavazzi[266]) erhielt ebenso wie beim Phosphat ein basisches Salz $2BiAsO_4 \cdot 3Bi_2O_3$. $BiAsO_3 \cdot 5H_2O$ (?) wurde von Stavenhagen[270]) aus Natriumwismutchlorid und arseniger Säure als weißer Niederschlag dargestellt.

Wismutantimonat. Beim Zusatz einer konzentrierten $KSbO_3$-Lösung zu einer verdünnten Lösung von Ammonium-Wismutnitrat entsteht $BiSbO_4 \cdot H_2O$.[266]) Bei Anwendung von Wismutcitrat entsteht ein basisches Salz $(2Bi_2O_3 \cdot BiSbO_4)$.

Wismutborat entsteht durch Fällung von Wismutnitratmannitlösung mit Boraten oder Polyboraten. Es hat die Formel $BiBO_3 \cdot 2H_2O$ und ist ein weißer, feinkörniger Niederschlag.[177])

Wismutcarbonat. Ein neutrales Wismutcarbonat ist nicht bekannt; es existieren nur basische Salze. Das Bismutylcarbonat $(BiO)_2CO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ entsteht nach Seubert und Elten[231]) durch Fällung einer Wismutnitratlösung mit Natriumcarbonat. Mit Bicarbonaten fällt $(BiO)_2CO_3 \cdot H_2O$.[271]) Natürliche basische Carbonate siehe bei Vorkommen.

Wismutsilicat. Das Silicat $Bi_4(SiO_4)_3$ findet sich in der Natur vor (s. Vorkommen).

Wismutchromate. Das Wismut bildet mit Chromatanionen verschiedene Salze. Das neutrale Salz ist nicht bekannt. Auf Grund phasentheoretischer Betrachtungen und genauer Versuche kommt Cox[281a]) zu dem Ergebnisse, daß das an CrO_3 reichste Salz die Formel $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ hat und in einer 7,794 bis 7,80 g Mol CrO_3 haltenden Lösung beständig ist. Ersetzt man die Chromsäure allmählich durch Wasser, so gelangt man über das Gleichgewicht mit 2 festen Phasen $Bi_2O_3 \cdot 4CrO_3$ und $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$ zur reinen festen Phase $Bi_2O_3 \cdot 2CrO_3$, die noch in Konzentrationen von weniger als 0,0002 g Mol CrO_3 im Liter beständig ist. Andere beschriebene Salze scheinen Gemische zu sein.[282])

Wismutacetat. $Bi(C_2H_3O_2)_3$ bildet weiße Schuppen, die durch Wasser zersetzt werden. Das Salz entsteht durch zwei- bis dreitägiges Kochen von Wismut in 98prozentiger Essigsäure[272]) oder durch Erhitzen von Wismutcarbonat unter Mannitzusatz mit Eisessig.[176])

Wismutthioacetat von der Formel $Bi(C_2H_3OS)_3$ entsteht durch Lösung von Wismuthydroxyd in Thioessigsäure.[199])

Wismutoxalat. Es sind durch Fällung, z. B. aus der komplexen Nitratmannitlösung, sowohl normale wie basische Salze hergestellt worden.[107, 177, 273]) Allan[273]) erwähnt auch Doppeloxalate mit Kalium und Ammonium.

Wismuttartrate. Versetzt man eine salpetersaure Wismutnitratlösung mit Weinsäure, so entstehen große Kristalle von der Formel $Bi(C_4H_4O_6)NO_3 \cdot 5H_2O$. Trägt man dieses Salz in eine konzentrierte siedende Weinsäurelösung ein, so erhält man glänzende Kristalle von der Zusammensetzung $Bi(C_4H_4O_6)C_4H_5O_6 \cdot 2H_2O$. Auch komplexe Kaliumwismuttartrate sind beschrieben: $KBi_3C_4H_{10}O_{13}$ und $K_2BiC_4H_3O_7$ und ein Ammoniumsalz $NH_4BiC_4H_2O_6$.[176]) Die älteren Angaben über Wismuttartrate sind darnach zu korrigieren.[274])

Literatur.

1) Zitiert nach Sadebeck, N. Jahrbuch d. Mineral. **1878**, 291.
2) Kopp, Geschichte der Chemie **4**, 110.
3) Jahrb. der Hamburger wissenschaftlichen Anstalten **1881**.
4) Hintze, Handbuch der Mineralogie, Bd. I.
5) Tabellarische Übersicht der Mineralien.
6) Gazz. chim. ital. **35**, II, 29, 1905.
6a) Sjögren, Arkiv för Kemi **2**, I, Nr. 5, 1, 1905.
7) Richard, J. pharm. chim. [6] **12**, 145, 1900.
8) Bull. soc. chim. Paris [3] **29**, 531, 1903.
9) Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 242, 1904.
10) Z. anorg. Chem. **41**, 231, 1904.
11) Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 52, 1887.
12) Ber. Dtsch. chem. Ges. **30**, 2843, 1897.
13) Bolley, Chem. Technologie, Bd. 7; Patera, Dingl. polytechn. Journ. **164**, 394, 1862; Vogel, ebenda **187**, 187, 1863; **190**, 731, 1868; Carnot, ebenda **211**, 347, 1874 und Compt. rend. **78**, 169, 1874. Über Verunreinigungen von Handelswismut siehe Schneider (J. prakt. Chem. [2] **23**, 75, 1881 und **44**, 23, 1891; Classen, ebenda

44, 411, 1891; Genth, Sill. Amer. J. [2] 27, 247, 1850; Forbes, Phil. Mag. [4] 29, 1, 1865; Brownen, A. P. [3] 10, 265.

13a) Z. anorg. 50, 171, 1906; Petrenko, ebenda 133; Vogel, ebenda 145.

14) J. prakt. Chem. [2] 14, 309, 1876.

15) Ph. C. 17, 379, 1876.

16) Dingl. polytechn. J. 211, 187, 1874.

17) Chem. N. 63, 60, 1891; Proc. R. Soc. 43, 172, 1888.

18) E. Schmidt, Lehrb. der pharmazeut. Chemie I, 410.

19) J. prakt. Chem. [2] 20, 418, 1879.

20) Winkler, J. prakt. Chem. [2] 23, 298, 1881.

21) Matthey, Chem. N. 55, 71, 1887; 56, 241, 1887.

22) Proc. R. Soc. 43, 172, 1888.

23) Proc. R. Soc. 52, 467, 1893; Chem. N. 67, 63, 1893.

24) Z. analyt. Chem. 22, 498, 1883.

25) Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 938, 1890.

26) Rose, Pogg. Ann. 77, 143, 1849; Haidinger, Wien. Akad. Ber. Heft 5.

26a) Groth, Chemische Kristallographie I, 1906.

27) Quesneville, Journ. Pharm. 16, 554; Böttger, Jahrb. physikal. Verein Frankfurt 1872/73, 19.

28) Journ. prakt. Chem. 96, 183, 1865.

29) Marchand und Scheerer, J. prakt. Chem. [2] 27, 193, 1883.

30) Hérard, Compt. rend. 108, 293, 1889.

30a) Pogg. Ann. 88, 45.

30b) Ber. 32, 1072—1081.

30c) Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge Band VI, Heft 5 und 6, 57—61.

30d) Journ. prakt. Chemie [2] 59, 489—493.

30e) Pharm. Centralhalle 40, 276, 1899.

30f) Zeitschr. anorg. Chemie 44, 225—227, 1905.

30g) Zeitschr. Elektrochem. 4, 514; Zeitschr. angew. Chem. 1898, 951.

30h) Ber. 31, 2741—2752, 1898.

30i) Zeitschr. Elektrochemie 11, 521—525 und 931—536; Ber. 38, 3779—3781, 1905

30k) Ber. 35, 1929—1935, 1902.

30l) Anz. d. Wien. Akad. d. Wissensch. 39, 241—243, 1902.

30m) Ber. 38, 3616—3620 (1905) und 39, 1705—1714, 1906.

31) Vanino, Pharm. Centralh. 40, 276, 1899.

32) Lottermoser, J. prakt. Chem. [2] 59, 489, 1899.

33) Z. anorg. Chem. 44, 225, 1905.

34) Svedberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3616, 1905.

34a) Phil. Mag. [6] 11, 425, 1906; s. a. Maurain, Compt. rend. 142, 870, 1906.

35) Thibault, Bull. soc. Chim. Paris [3] 31, 135, 1904.

36) Z. anorg. Chem. 29, 294, 1902.

37) Tammann, Z. anorg. Chem. 40, 54, 1904.

38) J. Chim. Phys. 2, 438, 1904.

39) Naturw. Rdsch. 4, 244, 1889.

40) Ann. Phys. [2] 53, 343, 1894.

41) Att. Acad. Lincei Roma 6, 121, 147.

42) Ann. Phys. [2] 34, 21, 1888.

43) Compt. rend. 68, 1125, 1869.

43a) Wiebe, Ber. Dtsch. phys. Ges. 4, 91, 1906.

44) Z. physik. Chem. 33, 353, 1900.

45) Perrot, Compt. rend. 136, 1246, 1903; Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 18, 445, 1904.

46) Ber. Dtsch. chem. Ges. 23, 945, 1890.

47) Paillot, Compt. rend. 138, 139, 1904.

48) Dewar und Fleming, Proc. R. Soc. 60, 72, 425, 1897; Phil. Mag. 40, 303, 1895.

49) Carpini, Atti R. Acad. dei Lincei Roma [5] 13, II, 159, 1904. S. a. Ettinghausen, Wiener Accad. Ber. 95, 714, 1887.

49a) L. Grunmach und F. Weidert, Physik. Ztschr. 7, 729. Ber. Dtsch. physik. Ges. 4, 359, 1906.

50) Grimaldi, Att. R. Acad. dei Lincei Roma [4] **6**, 37, 1890.
51) Ettinghausen, Wiener Akad. Anz. **1887**, Nr. 21; andere Angaben Righi, Att. Acad. Lincei 4, Vol. III; Leduc, Compt. rend. **104**, 1783, 1887.
52) Die letzte Arbeit stammt von Traubenberg, Ann. Phys. [4] **17**, 78, 1905, woselbst auch die ältere Literatur.
53) Kundt, Sitzungsber. Berl. Akad. Wissensch. **1893**, 65.
54) Compt. rend. **140**, 499, 1905.
55) Ann. Phys. **68**, 324, 1899.
55a) Leduc, Compt. rend. **140**, 1022, 1905.
56) Grimaldi, Att. Acad. Lincei **1887**, Vol. III.
57) Ann. Phys. [4] **9**, 146, 1901; Phil. Mag. [6] **5**, 141, 1903.
58) Z. Elektrochem. **10**, 364, 1904; eine ältere Angabe s. R. Lorenz, Z. anorgan. Chem. **12**, 440, 1896.
59) B. Neumann, Z. physik. Chem. **14**, 229, 1894.
60) Z. physik. Chem. **50**, 641, 1905.
60a) Zitiert nach O. Sackur, Chem.-Ztg. **28**, 954, 1904; s. a. E. Müller und Spitzer, Z. anorg. Chem. **50**, 321, 1906.
61) Chem. N. **39**, 286, 1879.
62) Ber. Dtsch. chem. Ges. **22**, 725, 1889.
63) Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 1690, 1903; **38**, 254, 1905.
63a) Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1562, 1898.
63b) Mc Phail Smith, Amer. Chem. J. **36**, 127, 1906.
64) Verlag von Fischer, Jena, 1905. S. a. Thalén, Ann. chim. phys. [4] **18**. 235, 1869 und Gehrke und v. Baeyer, Ann. Phys. [4] **20**, 269, 1906.
65) Purvis, Proc. Cambr. Phil. Soc. **13**, 82, 1905.
66) Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 4239, 1902.
67) Compt. rend. **127**, 175, 1898.
68) Ditte und Metzner, Compt. rend. **115**, 1303, 1892; Ann. chim. phys. [6] **29**, 389, 1893.
69) J. soc. chem. ind. **23**, 1182, 1904.
70) Hendrixson, J. Amer. Chem. Soc. **26**, 747, 1904.
71) Hodgkinson und Coote, Chem. N. **90**, 142, 1904.
72) Cooper, Chem. N. **47**, 70, 1883.
72a) Thomas und Dupuis, Compt. rend. **143**, 282, 1906.
73) Prelinger, Monatshefte **14**, 369, 1893; Faktor, Pharm. Post **38**, 153, 1905.
74) Jacquelain, J. prakt. Chem. **14**, 1, 1838; Reinsch, ebenda **24**, 248, 1841.
75) Brunck, Lieb. Ann. **336**, 281, 1904.
76) Dalché und Villejean, Arch. gén. de méd. [7] **20**, 129; H. Meyer, Arch. exp. Path. **20**, 40, 1886; Israel, Dissertation, Berlin 1894. Voswinkel, D.R.P. 171788, Kl. 120, Chem. Zentr. II, 469, 1906; Fabrik v. Heyden D.R.P. 172933, Kl. 129, Chem. Zentr. II, 930, 1906; Albert Busch, D.R.P. 177109, Kl. 12p, Chem. Zentr. II, 1701, 1906; Kalle und Co., D.R.P. 180730 Kl. 12p.; Zentralbl. I, 856, 1907 und viele andere.
76a) Eine Verwendung des Wismuts in der Quecksilberbogenlampe. S. Gehrke und v. Baeyer, Elektrotechn. Z. **27**, 383, 1906.
77) Hasebroek, Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 217, 1887.
78) Kobell, Z. analyt. Chem. **11**, 311, 1872.
79) Fresenius, Z. analyt. Chem. **5**, 366, 1866.
80) Polacci, Gazz. chim. ital. **28**, I, 391, 1898; Pharm. Post **31**, 509, 1898.
81) Rose, Ann. Phys. **110**, 135, 425, 1860.
82) v. Reis, Ber. Dtsch. chem. Ges. **14**, 1172, 1881.
83) Muthmann und Mawrow, Z. anorg. Ch. **13**, 209, 1897; Vanino und Treubert, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1303, 1898.
84) Beukert und Smith, J. Amer. Chem. Soc. **18**, 1055, 1896.
85) Riederer, J. Amer. Chem. Soc. **25**, 907, 1903; Miller und Cruser, ebenda **27**, 116, 1905.
86) Chancel, C. r. **50**, 417, 1860; Salkowski, J. prakt. Chem. **104**, 129, 172, 1868; Ber. Dtsch. chem. Ges. **38**, 3943, 1905; Staehler und Scharfenberg, ebenda **38**, 3862, 1905; Moser, Z. analyt. Chem. **45**, 19, 1905.

87) Balachowski, Compt. rend. 131, 179, 1900; Wimmermann, Z. anorg. Chem. 27, 1, 1901; Brunck, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 1871, 1902; Kammerer, J. Amer. Chem. Soc. 25, 83, 1903; Hollard und Bertiaux, Compt. rend. 139, 366, 1904 usw.
88) Muir und Robbs, J. chem. Soc. 41, 1, 1882.
89) Muir, Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 280, 1876; 10, 2051, 1877.
90) Spindler, Schw. Pharm. Wchnsch. 38, 333, 326, 1898.
91) C. Reichard, Z. anal. Chem. 38, 100, 1899.
92) Frerichs, Apoth.-Ztg. 15, 859, 1900.
93) Rupp und Schumann, Z. anorg. Chem. 32, 362, 1902.
93a) Kritik der volumetrischen Wismutbestimmungsmethoden S. Moser, Z. f. analyt. Chem. 46, 223, 1907.
94) J. Pharm. Chim. [6] 18, 385, 1903.
95) J. Soc. Chem. Ind. 23, 523, 1904.
96) Bull. Soc. chim. Belgique 19, 91, 1905.
97) Ber. Dtsch. chem. Ges. 35 usw.
98) Schneider, Pogg. Ann. 96, 130, 1855.
99) Pogg. Ann. 107, 596, 1859.
100) Pogg. Ann. 63, 55, 1844.
101) Chem. N. 32, 277, 1875.
102) Journ. f. Pharm. 14, 616.
103) Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1113, 2267, 1898; 32, 1072, 1899. In der 1. Abhandlung ist auch die ältere Literatur zitiert.
104) Berzelius, Lehrbuch 1826.
105) Lieb. Ann. 119, 331, 1861.
106) J. prakt. Chem. [2] 58, 562, 1898; 60, 524, 1899 (s. auch 108).
107) Z. anorg. Chem. 27, 437, 1901.
108) Vogel, Kastn. Arch. 23, 86; Arppe, Pogg. Ann. 64, 237, 1845; Schneider, Pogg. Ann. 88, 45, 1853.
109) J. prakt. Chem. 27, 65, 1842.
110) Schweig. J. 17, 416.
111) Pélabon, Compt. rend. 137, 648, 920, 1903.
111a) Pélabon, Compt. rend. 132, 78, 1901.
112) Pogg. Ann. 97, 480, 1856.
113) Ber. Dtsch. chem. Ges. 32, 1079, 1899.
114) Löthrohr 1828, S. 136.
115) Pélabon, J. Chim. Phys. 2, 321, 1904. C. B. 1904, II, 822.
116) Loewig, Ann. Chem. Pharm. 75, 355, 1850, Breed, ebenda 82, 106, 1852; Dünhaupt, ebenda 92, 371, 1854; Michaelis, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 52, 1887; 30, 2821, 1897; Marquardt, ebenda 20, 1516, 1887; Gillmeister, ebenda 30, 2843, 1897; Pfeiffer, ebenda 37, 4620, 1904.
117) Muir, Hoffmeister und Robbs, J. chem. Soc. 39, 21, 1881.
118) Gott und Muir, J. chem. Soc. 53, 137, 1888; Chem. N. 56, 257, 1887.
119) von Helmont, Z. anorg. Chem. 3, 143, 1893.
120) Z. anorg. Chem. 20, 46, 1899.
121) Davy; Muir, Ber. Dtsch. chem. Ges. 9, 75, 1876; Thomson, ebenda 16, 39, 1883.
122) Heintz, J. prakt. Chem. 45, 102, 1848; Arppe, Pogg. Ann. 64, 237, 1845.
123) Bird Moyer, J. Amer. Chem. Soc. 18, 1029, 1897.
124) Gazz. chim. ital. 29, II, 355, 1899.
125) Carnelley und Williams, J. chem. Soc. 33, 277, 1878.
126) Z. anorgan. Ch. 2, 4, 1892; Lieb. Ann. 264, 122, 1891.
127) Jacquelain, Ann. chim. phys. 66, 113,
128) Thermochem. Unters. 2, 338 ff.
129) Liesegang, Arch. wissensch. Photographie 2, 111,
130) Thomas, Compt. rend. 122, 1060, 1896.
131) Thomsen, Ber. Dtsch. chem. Ges. 16, 39, 1883.
132) Ostwald, J. prakt. Chem. [2] 12, 269, 1875.
133) Causse, Compt. rend. 112, 1220, 1891; 113, 547, 1891.
134) Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 4328, 1904.

135) Anthony und Magri, Gazz. chim. ital. **35**, I, 206, 1905.
136) Rügheimer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **36**, 3030, 1903; Lieb. Ann. **339**, 331, 349, 1905.
137) Vanino und Hauser, Ber. Dtsch. chem. Ges. **33**, 2271, 1900; **34**, 416, 1901; **35**, 663, 1902; **36**, 3682, 1903; H. Schiff, ebenda **34**, 804, 1901; Montemartini, Gazz. chim. ital. **30**, II, 493, 1900; Vanino und Hartl, Arch. Pharm. **244**, 216, 1907.
137a) Pastureau, Compt. rend. **127**, 485, 1898.
137b) Pfeiffer, Z. anorg. Chem. **24**, 279, 1900.
138) Thomas, Compt. rend. **121**, 128, 1895; **122**, 611, 1060, 1896.
139) Compt. rend. **91**, 986, 1880.
140) Engel, Compt. rend. **106**, 1797, 1888.
141) Pogg. Ann. **106**, 145, 1859.
142) Amer. Chem. J. **14**, 164, 1892.
143) Amer. Chem. J. **14**, 81, 1892.
143a) Aloy und Frébault, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **35**, 396, 1906.
144) Field, J. chem. Soc. **63**, 540, 1893; Atkinson, ebenda **43**, 289, 1883.
145) Smith, Ber. Dtsch. chem. Ges. **12**, 1421, 1879.
146) Ann. chim. **38**, 323, 1828; Pogg. Ann. **14**, 113, 1827.
147) Chem. N. **32**, 277, 1875.
148) Chem. N. **30**, 190, 1874.
149) Z. physik. Chem. **34**, 552, 1900.
150) Cavazzi und Tivoli, Gazz. chim. ital. **21**, 306, 1891.
151) Montemartini, Gazz. chim. ital. **32**, II, 178, 1902.
152) Rammelsberg, P. A. **48**, 166, 1839.
153) Pogg. Ann. **99**, 470, 1856.
154) Auger, Compt. rend. **139**, 671, 1904.
155) J. chem. Soc. **37**, 125, 1880.
156) Retgers, Z. anorg. Chem. **3**, 343, 1893.
157) Pogg. Ann. **111**, 240, 1861.
158) Compt. rend. **50**, 872, 1860.
159) Compt. rend. **110**, 525, 1137, 1890.
160) Ber. Dtsch. chem. Ges. **7**, 804, 1874.
161) Berzelius' Jahresber. **11**, 187,
162) Bull. soc. Chim. Paris [3] **26**, 156, 1900.
163) W. Herz, Z. anorg. Chem. **39**, 346, 1903.
164) W. Herz und Muhs, Z. anorg. Chem. **39**, 115, 1904.
165) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 338.
166) Pogg. Ann. **26**, 549, 1832.
167) Phil. Mag. **9**, 30,
168) Phil. Mag. **8**, 456,
169) Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 1598, 1877.
170) Chem. N. **33**, 199, 1876; **34**, 203, 1876; Ber. Dtsch. chem. Ges. **9**, 951, 1876.
171) Muir, Chem. N. **37**, 130, 1878; Greuel, Arch. Pharm. [3] **25**, 437; Frank und Mörk, Pharm. Centralh. **28**, 290, 1887; Kaspar, Schw. Wchnsch. Pharm. **25**, 213, 257, 1887; B. Fischer, Pharm. Ztg. **32**, 504, 1887; Schulten, Bull. soc. Chim. Paris [3] **23**, 156, 1900.
172) Journ. Pharm. [5] **22**, 195,
173) Blyth, Chem. N. **74**, 200, 1896.
174) Ber. Dtsch. chem. Ges. **20**, 723, 1887.
175) Pogg. Ann. **56**, 63, 1842.
176) Z. anorg. Chem. **48**, 205, 1906.
177) Z. anorg. Chem. **28**, 210, 1901; Vanino und Hartl, Journ. prakt. Chem. [2] **74**, 142, 1906.
178) Ber. Dtsch. chem. Ges. **10**, 912, 1877.
178a) Vitali, Boll. Chim. Farm. **45**, 665, 1906.
179) Matthews, J. Amer. Chem. Soc. **20**, 274, 1900.
180) Thibault, J. Pharm. Chim. [6] **12**, 559, 1900.
181) Löwe, Z. anal. Chem. **10**, 452, 1871.
182) A. H. W. Aten, Z. anorg. Chem. **47**, 386, 1905.

183) Rupp, Z. anal. Chem. **42**, 732, 1903.
184) Rousseau und Tite, Compt. rend. **115**, 174, 1892.
185) Chem. N. **59**, 57, 1889.
186) Ostwald, Grundlinien, 1. Aufl. 631, 1900; W. Herz, Z. anorg. Chem. **28**, 342, 1901.
187) Z. anorg. Chem. **37**, 222, 1904.
188) Z. anorg. Chem. **20**, 81, 1899.
188a) Horton, Phil. Mag. [6] **11**, 505, 1906.
189) Pring, J. chem. Soc. **87**, 1530, 1905.
190) Z. Elektrochem. **11**, 831, 1905.
191) Aloy, Bull. soc. chim. [3] **27**, 136, 1902.
192) Michaelis, J. prakt. Chem. [2] **4**, 454, 1871.
193) Z. analyt. Chem. **20**, 496, 1881.
193a) Ber. **35**, 4434—4435 (1902).
193b) Pharm. Centralhalle **44**, 552 und Pharm. Ztg. **48**, 594.
193c) Ber. **35**, 2195.
194) Marx, Schw. J. **58**, 471; **59**, 114.
194a) Kalle & Comp., D.R.P. 172683, 164663 u. Zusatzpatent.
195) Muir und Eagles, Chem. N. **71**, 35, 1895.
196) Milbauer, Z. anorg. Chem. **42**, 433, 1905.
197) Ber. Dtsch. chem. Ges. **16**, 999, 1883.
198) Faktor, Pharm. Post **33**, 301, 317, 1900; Vortmann, Monatsh. Chem. **7**, 418, 1886.
199) N. Tarugi, Gazz. chim. ital. **27**, I, 316, 1897.
200) Pogg. Ann. **11**, 476, 1827.
201) Z. Dtsch. Geolog. Ges. **42**, 62, 1890.
202) Spring, Z. physik. Chem. **18**, 553, 1895.
203) Mourlot, Compt. rend. **124**, 768, 1897.
204) J. Amer. Chem. Soc. **18**, 683, 1896.
205) J. Amer. Chem. Soc. **18**, 1091, 1896.
206) v. Wertheim, Pogg. Ann. **57**, 481, 1842.
207) Lenard und Klatt, Ann. Phys. **38**, 90, 1889; Visser, Rec. trav. chim. Pays-Bas **20**, 435, 1901; **22**, 133, 1903; Waentig, Z. phys. Chem. **51**, 434, 1905.
208) Pogg. Ann. **136**, 460, 1869.
209) Scherpenberg, Pharm. Institut Erlangen **2**, Heft 1.
210) Compt. rend. **120**, 186, 1895.
211) Z. anorg. Chem. **17**, 111, 1898.
211a) Bull. soc. chim. **48**, 452, 1888.
212) Schneider, Pogg. Ann. **97**, 480, 1856.
213) Uelsmann, Lieb. Ann. **116**, 125, 1860.
214) Z. anorg. Chem. **31**, 331, 1902.
215) Z. anorg. Chem. **48**, 415, 1905.
216) Retgers, Z. physik. Chem. **16**, 610, 1895.
217) Franklin, Z. anorg. Chem. **46**, 1, 1905.
218) Cavazzi, Gazz. chim. ital. **14**, 219, 1884.
219) Landgrebe, Schweig. J. **55**, 100,
220) Wachter, Lieb. Ann. **52**, 233, 1844.
221) Muir, Chem. N. **33**, 15, 1876.
222) Pogg. Ann. **55**, 76, 1842.
223) Pleischl, Rammelsberg, Pogg. Ann. **44**, 568, 1838.
224) Buisson und Ferray, Monit. scient. [3] **3**, 900; Z. anal. Chem. **13**, 61, 1874.
225) Compt. rend. **83**, 338, 1876.
226) Z. anorg. Chem. **36**, 325, 1903.
227) Z. anorg. Chem. **35**, 1, 1903.
228) Ber. Dtsch. chem. Ges. **37**, 245, 1904.
229) Fourcroy, Muspratt, Lieb. Ann. **50**, 286, 1844.
230) J. prakt. Chem. [2] **37**, 241, 1888.
231) Seubert und Elten, Z. anorg. Chem. **4**, 44, 1893.
232) Schultz-Sellack, Ber. Dtsch. chem. Ges. **4**, 13, 1871.

232a) Leist, Lieb. Ann. 160, 29, 1871.
233) Hensgen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 4, 399, 1885.
234) Bodmann, Z. anorg. Chem. 27, 254, 1901; Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 1237, 1898.
235) Hodgkinson und Trench, Chem. N. 66, 223, 1892.
236) Compt. rend. 103, 627, 1064, 1886.
237) Pogg. Ann. 63, 55, 1844.
238) J. prakt. Chem. 96, 115, 1865.
239) Compt. rend. 103, 271, 1886.
240) Proc. Chem. Soc. 15, 226, 1899.
241) J. Amer. Chem. Soc. 27, 284, 1905.
242) Lieb. Ann. 140, 277, 1866.
243) Letts, Transact. Pharm. Soc. [3] 9, 405, 1883.
244) Duflos, Schweig. J. 68, 19; Berzelius, Gilb. Ann. 40, 286, 1812; Schweigg. Journ. 7, 70; Graham, Ann. 29, 16, 1839; Gladstone, J. prakt. Ch. 44, 179, 1835.
244a) Z. phys. Chem. 57, 90, 1906.
245) Compt. rend. 84, 1161, 1877.
246) Vierteljs. Naturf. Ges. Zürich 7.
247) Grouvelle, Ann. chim. phys. 19, 141.
248) Antony und Gigli, Gazz. chim. ital. 28, 245, 1898.
249) M. Bose, Z. anorg. Chem. 44, 237, 1905.
250) Nicklès, J. Pharm. Chim. [4] 1, 27.
251) Großmann, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 1711, 1905; Verh. Rübenzucker-Ind. 1905, 650, 1058.
252) Urbain und Lacombe, Compt. rend. 137, 568, 1903.
253) Z. anorg. Chem. 30, 342, 1902.
254) Duflos, Arch. Pharm. [2] 23, 307; Herberger, Repert. Pharm. 55, 289, 1836; Buchner, Repert. Pharm. 55, 306, 1836; Ullgren, Berzelius' Jahresber. 17, 169; Dulk, Repert. [2] 33, 1, 1844; Heintz, J. prakt. Chem. 45, 102, 1848; Gladstone, J. chem. Soc. 3, 480; J. prakt. Chem. 44, 179, 1848; Philipps, J. Pharm. 18, 688; Janssen, Arch. Pharm. 68, 1, 129, 1851; Lüddecke, Lieb. Ann. 140, 227, 1866; Ditte, Compt. rend. 79, 956, 1874; Rousseau und Tite, Compt. rend. 116, 174, 1892; Becker, Arch. Pharm. [2] 55, 1 und 129, 1848; [2] 79, 1, 1854; Yvon, Bull. Soc. Chim. 1877, I, 491 u. a.
254a) Graham, Ann. Pharm. 29, 16, 1839.
254b) Ruge, J. prakt. Chem. 96, 115, 1865.
255) Ber. Dtsch. chem. Ges. 7, 1644, 1874.
256) S. Thoms, Ber. Pharm. Ges. 8, 119, 1898.
257) J. Amer. Chem. Soc. 25, 307, 1903.
258) Bull. soc. chim. Paris [3] 29, 720, 1903.
259) Proc. Chem. Soc. 21, 129, 1905.
260) Arch. Pharm. 235, 693, 1897.
261) Hada, Chem. N. 71, 72, 1895; J. chem. Soc. 67, 227, 1895.
262) Vanino, Ber. Dtsch. chem. Ges. 30, 2001, 1897; Vanino und Treubert, Ber. Dtsch. chem. Ges. 31, 129, 1898.
263) Wenzel, Chancel, Compt. rend. 50, 416, 1860.
264) Caven und Hill, J. chem. ind. Soc. 16, 29, 1897.
265) Montemartini und Egidi, Gazz. chim. ital. 30, II, 377, 421, 1900.
266) Gazz. chim. ital. 14, 289, 1884; 15, 37, 1885.
267) Lieb. Ann. 65, 2, 1848.
268) Pogg. Ann. 78, 233, 328, 1849.
269) Glatzel, Z. anorg. Chem. 4, 211, 1893.
270) J. prakt. Chem. [2] 51, 1, 1895.
271) Lefort, Compt. rend. 27, 268, 1848; Heintz, J. prakt. Chem. 45, 102, 1848.
272) Colonna, Gazz. chim. ital. 35, II, 224, 1905.
273) J. Amer. Chem. Soc. 25, 722, 1903.
274) Schneider, Pogg. Ann. 88, 45, 1853; Schwarzenberg, Lieb. Ann. 61, 244, 1847; Baudran, Ann. chim. phys. [7] 19, 536, 1900.
275) Lorenz, Wied. Ann. 13, 422, 582, 1881.
276) van Aubel, Journ. d. Phys. [3] 2, 407, 1893.

277) Vassura, Cim. [3] 31, 25, 1892.
278) Oberbeck und Bergmann, Wied. Ann. 31, 792, 1887; Righi, Journ. d. Phys. [2] 3, 355, 1884; H. F. Weber, Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1880, 457; Vicentini und Omodei, Z. phys. Chem. 12, 396, 1893; de la Rive, Compt. rend. 57, 698, 1863; F. A. Schulze, Drudes Ann. 9, 555, 1902; Jäger nnd Disselhorst, Wiss. Arb. d. phys.-techn. Reichsanstalt 3, 269, 1900.
279) Lenard, Wied. Ann. 39, 619, 1890.
279a) Moser, Z. anorg. Chem. 50, 33, 1906.
280) Buchholz und Brandes, Schweigg. Journ. 22, 23, 1818; Böttcher, J. prakt. Chem. 73, 492, 1858; Heintz, Ann. Phys. 63, 55, 1844; Arppe, Ann. Phys. 64, 237, 1845; Heintz und Arppe, Ann. Phys. 63, 559, 1844; Muir und Hoffmeister, Chem. N. 34, 203, 1876; Deichler, Z. anorg. Chem. 20, 81, 1899; Vitali, Boll. chim. Farm. 38, 665; Frémy, Berzelius' Jahresber. 24, 139, 1842; Poggendorf, Ann. Phys. 74, 580, 1848; Hauser und Vanino, Z. anorg. Chem. 39, 381, 1904; Jacquelain, Ann. chim. phys. 66, 113, 1838; J. prakt. Chem. 14, 1, 1838; Schrader, Inaugural-Dissertation, Göttingen, 1861; Lieb. Ann. 121, 204, 1861; C. Hoffmann, Lieb. Ann. 223, 110, 1884; Strohmeyer, Ann. Phys. 26, 549, 1832; Brandes, Schweigg. Journ. 60, 158; André, Compt. rend. 114, 359, 1892; Frémy, Compt. rend. 15, 1108, 1842; Hoffmeister und Robbs, J. chem. Soc. 1881, 21 und 1887, 77; Hasebroek, Ber. Dtsch. chem. Ges. 20, 217, 1887; Hoffmann und Geuther, Lieb. Ann. 223, 110, 1884 und Jenasche Ztschr. 13, Suppl. 1, 148; Hollard, Compt. rend. 136, 229, 1903; L. Schneider, Monatsh. f. Chem. 3, 252, 1882; J. Weinland und Lauenstein, Z. anorg. Chem. 20, 46, 1899; Arppe, Compt. rend. 114, 359, 1892; Bödeker, Lieb. Ann. 123, 61, 1862; Aloy und Frébault, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35, 396, 1906; Hutchins jr. und V. Lenher, J. Amer. Chem. Soc. 29, 31: 1907.
281) Gutbier und Bünz, Z. anorg. Chem. 48, 162 und 294, 49, 432, 50, 210, 1906, 52, 124, 1907; Bünz, Dissertation, Erlangen, 1905.
281a) Cox, Z. anorg. Chem. 50, 226, 1906.
282) Löwe, J. prakt. Chem. 67, 288, 463, 1856; Muir, J. Chem. Soc. 30, 12, 1876; 31, 24, 645, 1877; Pearson, Phil. Mag. [4] 11, 204.
283) Pinerua Alvarez, Chem. N. 94, 269, 1906.
284) O. Weigel, Nachrichten der k. Gesellsch. d. Wissenschaften in Göttingen 1906, 535; Z. physik. Chem. 58, 293, 1907.
285) Unveröffentlichte Bestimmung von H. Herz u. A. Guttmann.
286) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen 3. Auflage, 250.

Abgeschlossen: Januar 1907.

Nachtrag.

Wismutoxydul und -sulfür. Nach W. Herz und A. Guttmann (Z. anorg. Chem. **53**, 63, 1907) entsteht gemäß der von R. Schneider[106] angegebenen Vorschrift ein chemisches Individuum BiO, das durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff BiS bildet.

Wismutjodid. Birkenbach (Chem.-Ztg. **31**, 204, 1907, Ber. Dtsch. chem. Ges. **40**, 1404, 1907) gibt an, daß das nach älteren Methoden dargestellte Jodid stets unrein ist, daß man aber ganz reines Jodid durch Eintragen von Wismutoxyd resp. basischem Wismutchlorid in eine mit Chlorwasserstoffgas und Jod gesättigte Lösung von Stannochlorid erhält.

Vanadium. V.

Atomgewicht des Vanadiums, $V = 51,3$.

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius[1]) nahm an, daß die Vanadinsäure (unser Vanadiumpentoxyd) als Analogon der (wasserfreien) Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure nach der Formel VO_3 zusammengesetzt ist. Seit den klassischen Untersuchungen von Roscoe[2]) (1868) wissen wir, daß Berzelius das Oxyd VO oder V_2O_2 für das Metall hielt. Darnach schrieb er unser Oxychlorid $(VOCl_3)VCl_3$, wobei aber ein horizontal durchgestrichenes Cl zwei Atome Cl bedeutet und diese Formel unserer Formel VCl_6 gleichkommt, unser Trioxyd V_2O_3 hielt er für ein Suboxyd VO, unser Tetroxyd hielt er für VO_2, so daß in diesem Falle die unrichtige Formel mit der richtigen zusammenfällt. Dabei nahm er für das Atomgewicht des V die Zahl 855,84 ($O = 100$) an, welche auf $O = 16$ umgerechnet $V = 136,93$ ergibt. Das (Gmelinsche) Äquivalent des Vanadiums betrug die Hälfte davon und die Zahl $V = 68,5$ fungiert bis 1868 in allen Tabellen der Äquivalentgewichte der Elemente. In dieser Schreibweise wurde die Vanadinsäure durch VO_3, das Oxychlorid durch VCl_3 usw. ausgedrückt.

Es fehlte jedoch nicht an Stimmen, welche die Richtigkeit der Formel VO_3 für Vanadinsäure bezweifelten. Rammelsberg[3]) und Schabus[4]) wiesen 1856 nach, daß das Mineral Vanadinit mit dem Apatit, Pyromorphit und Mimetesit isomorph ist. Diese Chemiker hatten eine starke Ahnung, daß die Vanadinsäure (nach der damaligen Auffassung, wobei $O = 8$), da sie mit der Phosphorsäure PO_5 und der Arsensäure AsO_5 isomorph ist (Schafarik[5]) fand sogar, daß sie ein gleiches spez. Volumen wie die letztere besitzt), die Zusammensetzung VO_5 haben könnte, ja Kenngott[6]) nahm im Vanadinit eine noch nicht bekannte Vanadinsäure VO_5 an, aber keiner von den genannten Chemikern konnte sich dazu entschließen, der Formel (und der Autorität) von Berzelius entgegenzutreten.

Erst Roscoe verdanken wir die Aufklärung der Chemie des Vanadins. Er zeigte, daß das richtige Atomgewicht $V = 51,3$ beträgt und daß das Element fünf Verbindungsformen: VX, VX_2, VX_3, VX_4 und VX_5 und demnach auch fünf H-Äquivalente besitzt, welche sich zueinander wie 5:4:3:2:1 verhalten. Das („Gmelinsche") Äquivalent des Vanadiums war jetzt gleich seinem Atomgewicht, die Äquivalentformel der Vanadinsäure (unser V_2O_5) schrieb man seit 1868 VO_5, die des Oxychlorids VO_2Cl_3 des Tetroxyds VO_4 usw. —

Das Atomgewicht des Vanadiums ist eine Zahl von der Größenordnung 51 und dasselbe steht im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro, denn die Zahl V = 51 stellt die kleinste Menge Vanadium vor, welche sich im Normaldoppelvolum des Dampfes seiner flüchtigen Verbindungen, wie VCl_4 und $VOCl_3$, befindet.

Was dagegen die Ableitung des Atomgewichts des Vanadiums aus den physikalisch-chemischen Studien der Lösungen seiner Verbindungen anbelangt, so liegt in Anbetracht dessen, daß das Vanadium in mehreren Verbindungsformen auftritt und daß den niedrigeren derselben stark reduzierende, den höheren stark oxydierende Eigenschaften zukommen, noch ein großes unerforschtes Feld vor uns.

2. Die Frage, ob und inwiefern das Atomgewicht des Vanadiums sich im Einklange mit der Regel von Dulong und Petit befindet, läßt sich bis jetzt nicht bestimmt beantworten, da wir die spezifische Wärme des reinen Vanadiummetalls noch nicht mit Sicherheit kennen. Jedoch sprechen eine Reihe von Bestimmungen an Material mit bekanntem Gehalt an fremden Beimengungen (s. S. 688) dafür, daß Vanadium sich dieser Regel gut einordnet.

3. Mit dem periodischen Gesetz steht das Atomgewicht des Vanadiums im Einklange, denn die Eigenschaften des Vanadiums und seiner Verbindungen sind Funktionen eines in der V. Gruppe, 4. Reihe (V—4) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Berzelius, 1831, siehe [1]). Kurze Zeit nach der Entdeckung des Vanadiums durch Sefström (1830) führte Berzelius gelegentlich seiner großen Untersuchung über das Vanadium mehrere Bestimmungen des Atomgewichts dieses Elements aus. Berzelius reduzierte gewogene Mengen Vanadinpentoxyd („Vanadinsäure") im Wasserstoffstrome zu Vanadintrioxyd („Vanadinsuboxyd") und wog das letztere. In drei Versuchen wurden 0,9805, 1,4605 und 2,2585 g betragende Mengen V_2O_5 eingewogen und daraus 0,811, 1,2075 und 1,869 g V_2O_3 erhalten. Ferner führte er eine Synthese des Vanadinpentoxyds aus, indem er 0,5375 g auf Kohle reduziertes Vanadintrioxyd in Salpetersäure löste und die Lösung zur Trockne verdunstete, wobei 0,6499 g geschmolzenes Pentoxyd hinterblieb. Aus diesen Resultaten berechnet er, daß 100 Teile V_2O_3 („Suboxyd") verbunden waren mit 20,840 bis 20,952, im Mittel mit 20,927 Teilen Sauerstoff. Mit O = 16 berechnet, wird das Atomgewicht des Berzeliusschen Vanadiums (unser V_2O_2) V = 136,91, das Atomgewicht des richtig aufgefaßten Vanadiums wird V = 52,46.

In der deutschen Ausgabe des Lehrbuchs der Chemie von Berzelius [7]) findet sich bei der Besprechung der Atomgewichtsbestimmung des Vanadiums die sehr irreführende unrichtige Angabe, daß 100 Teile Vanadinsäure beim Glühen im Wasserstoffgas 20,927 Teile verloren. Es müßte richtig heißen entweder, daß 120,927 V_2O_5 20,927 Teile verloren oder daß 100 Teile V_2O_5 17,306 Teile O verloren.

Eine dem wahren Atomgewicht noch nähere Zahl läßt sich aus der von Berzelius ausgeführten Analyse des Vanadinoxychlorids berechnen. 1,6385 g $VOCl_3$ gaben 4,0515 g Chlorsilber, woraus folgt: V = 51,56, also fast genau die richtige Zahl.

2. Czudnowicz [8]), 1868. Es wurde Vanadinpentoxyd im Wasserstoff-

strome zu Trioxyd reduziert, aber die Reduktion war noch weniger vollständig als bei Berzelius, so daß die zu hohe Zahl V = 54,7 erhalten wurde.

3. Roscoe, 1868, siehe [2]). In seiner klassischen Arbeit über das Vanadium bediente sich Roscoe der folgenden drei Methoden zur Bestimmung des Atomgewichts.

a) Reduktion des Pentoxyds zu Trioxyd im Wasserstoffstrome, wie bei Berzelius in 1. Ohne auf die zahlreichen vom Verfasser angewandten Vorsichtsmaßregeln einzugehen, bemerke ich nur, daß der Wasserstoff nicht durch Phosphorpentoxyd getrocknet werden konnte, da Spuren desselben durch den Gasstrom mitgerissen wurden, das Vanadinpentoxyd verunreinigten und dessen vollständige Reduktion verhinderten. Das Gas wurde deshalb durch Schwefelsäure getrocknet.

Roscoe führte vier Versuche aus, wobei zwischen 5,0450—7,7397 g betragende Mengen V_2O_5 angewendet und 4,1614—6,3827 g V_2O_3 erhalten wurden. In einem weiteren Versuch wurde aus 5,4296 g V_2O_3 durch Reoxydation 6,5814 g V_2O_5 erhalten. Daraus ergibt sich das Verhältnis im Mittel zu $V_2O_3 : 2O = 82{,}491 : 17{,}509$ (Maximum = 17,533, Minimum = 17,489) und daraus folgt das Atomgewicht V = 51,38.

Berzelius fand den Verlust statt 17,509 nur zu 17,306, da, wie Roscoe nachwies, sein Vanadinpentoxyd infolge eines geringen Phosphorsäuregehalts nicht vollständig reduziert werden konnte.

b) Vanadinoxychlorid (Vanadyltrichlorid) wurde gewogen, durch Wasser zersetzt und die Chlorionen mit Silber gefällt. Die Bestimmung wurde b1) auf volumetrischem und b2) auf gravimetrischem Wege ausgeführt.

b1) Volumetrische Analyse: In neun Versuchen wurden zwischen 0,9243—4,6840 g betragende Mengen $VOCl_3$ eingewogen und die Lösung mit Silberlösungen, welche 1,7267—8,7505 g Silber enthielten, bis keine weitere Trübung sich zeigte, gefällt. Roscoe übersah nicht die Tatsache, daß in Lösungen von Chlorsilber, welche bei volumetrischen Chlorbestimmungen erhalten werden, wenn dieselben 1—2 mgr Silber im Liter erhalten, sowohl durch eine Silberlösung, als auch durch eine Chloridlösung eine Trübung erzeugt wird. Er versetzte die Lösung mit Dezimalkochsalzlösung so lange, bis keine weitere Trübung sich zeigte. „Der Fehler, der hierdurch entsteht, ist so gering, daß er noch nicht 0,0005 beträgt und wird außerdem dadurch aufgehoben, daß das Silber noch eine Spur Verunreinigung enthält."

In den Versuchen wurde im Mittel das Verhältnis $3Ag : VOCl_3 = 100 : 53{,}586$ gefunden (Minimum = 53,425, Maximum = 53,980). Mit Ag = 107,92 und Cl = 35,47 berechnet sich daraus das Atomgewicht V = 51,08, dagegen mit Ag = 107,90 und Cl = 35,463 berechnet sich V = 51,07.

Roscoe hat offenbar zuviel Silber verbraucht. Würde er weniger Silber verbraucht (oder reines Silber angewandt) haben, so hätte er das Atomgewicht höher gefunden.

b2) Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors im Oxychlorid. Hier wurde das Verhältnis $VOCl_3 : 3AgCl$ durch Wägung des letzteren ermittelt. In acht Versuchen wurden 0,7013—2,5054 g betragende Mengen $VOCl_3$ angewandt und 1,7303—6,2118 g AgCl erhalten. Im Mittel ist das Verhältnis $3AgCl : VOCl_3 = 100 : 40{,}378$ (Minimum = 40,174, Maximum = 40,537). Daraus ergibt sich mit Ag = 107,92 das Atomgewicht V = 51,28; mit Ag = 107,90, V = 51,27.

War das AgCl infolge einer Okklusion von $AgNO_3$ oder H_3VO_4 zu

schwer, so ist das Atomgewicht zu klein, dagegen bedingt die geringe Löslichkeit des Chlorsilbers ein zu hohes Atomgewicht. Zu diesen Erwägungen führen die von Richards und seinen Schülern gemachten Erfahrungen und es sei in dieser Beziehung besonders auf die fundamentale Arbeit „A Revision of the Atomic Weights of Sodium and Chlorine" von Richards und Wells (1905) verwiesen.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. V =
Berzelius . .	1831	$V_2O_5 : V_2O_3$	52,46
		$VOCl_3 : 3\,AgCl$ (Ag = 107,92)	51,56
Czudnowicz .	1863	$V_2O_5 : V_2O_3$	54,7
Roscoe . . .	1868	$V_2O_5 : V_2O_3$	51,38*
		$VOCl_3 : 3\,Ag$ (Ag = 107,92)	51,08
		(Ag = 107,90)	51,07
		$VOCl_3 : 3\,AgCl$ (Ag = 107,92)	51,28*
		(Ag = 107,90)	51,27*

Schlußfolgerung. Bei der endgültigen Diskussion darüber, welche von den oben angeführten Zahlen dem wahren Atomgewicht des Vanadiums am nächsten kommt, kommen nur die drei von Roscoe erhaltenen Werte in Betracht. Am wenigsten richtig scheint die zweite, aus dem Verhältnisse $VOCl_3 : 3\,Ag$ ermittelte Zahl zu sein, da offenbar weniger Silber verbraucht worden wäre, wäre dasselbe chemisch rein gewesen. Aus den weiteren zwei Bestimmungsreihen, die Zahlen sind mit einem * bezeichnet, können wir, solange keine mit den modernsten Mitteln ausgeführten Untersuchungen vorliegen, schließen, daß das Atomgewicht des Vanadins zwischen 51,28—51,38 liegt. Das Mittel beider Reihen ist V = 51,33, aber auf die Einheiten der zweiten Dezimalstelle ist kein Gewicht zu legen.

Das Atomgewicht des Vanadiums beträgt, in Übereinstimmung mit der von der internationalen Atomgewichtskommission empfohlenen Zahl

V = 51,3 (II).

1) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1–67, 1831.
2) Roscoe, Lieb. Ann. Suppl. VI, 77–116, 1868; VII, 70, 1870; VIII, 95, 1872.
3) Rammelsberg, Pogg. Ann. **98**, 249, 1856.
4) Schabus, Pogg. Ann. **100**, 297, 1856.
5) Schafarik, Wien. Akad. Ber. **33**, 1, 1858; **47**, 246, 1863.
6) Kenngott, Pogg. Ann. **99**, 95, 1856.
7) Berzelius, Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl., III. Band, 1207, 1845.
8) Czudnowicz, Pogg. Ann. **120**, 17, 1863.

Brauner.

Vanadium (Vanadin) V.

Geschichtliches. Im Maiheft vom Jahre 1803 der „Annales de Ciencias naturales" von Madrid, spricht Ramon de la Quadra von einer mit dem Namen Pancromo (Panchrom) bezeichneten neuen metallischen Substanz, welche von Manuel del Rio, Professor der Mineralogie in Mexiko, im Jahre 1801 entdeckt worden war.

Dieselbe Entdeckung wurde in einem Briefe von Alexander v. Humboldt und Bompland[1]) aus Mexiko dem Institut national de France mitgeteilt; dieses erhielt gleichzeitig von denselben Forschern Muster von braunem Bleierz von Zimpan (Mexiko), in dem das neue Element aufgefunden worden war. In jenem Brief wird aber das neue Element Érithrone (Erythronium) genannt, der schönen roten Farbe wegen, welche seine Salze beim Erhitzen oder bei der Einwirkung von Säuren annehmen. Der erste vom Entdecker vorgeschlagene Namen Pancromo sollte dagegen an die verschiedenen Farben seiner Oxyde erinnern.

Collet Descotils[2]) aber, welcher in Paris die Analyse des Bleierzes von Zimpan ausführte, glaubte nach seinen Ergebnissen das Vorhandensein eines neuen Elements ausschließen zu können und den Nachweis erbracht zu haben, daß del Rios Erythronium nichts anderes als Chrom war. Auch del Rio[3]) hatte schon vor der Ausführung der Analyse durch Collet Descotils erklärt, sich auf Grund späterer Überlegungen überzeugt zu haben, daß seine Ansicht über die Existenz des Erythroniums irrtümlich war, und daß das braune Bleierz aus Bleichromat mit einer Überschuß an gelbem Bleioxyd bestand.

So schien das Erythronium schon vergessen zu sein, als 25 Jahre später (1830) Sefström[4]) in einem weichen Eisen, das auf der Hütte Ekersholm aus Erzen von Taberg in Småland dargestellt worden war, die Anwesenheit eines neuen Elements erkannte, das große Ähnlichkeit mit Chrom und Uran zeigte. Das Element, dessen Individualität durch seine Untersuchungen in unbestreitbarer Weise festgestellt wurde, nannte er „Vanadium" nach Vanadis, dem Beinamen der skandinavischen Göttin Freya.

Zu derselben Zeit war Wöhler mit der Analyse des braunen Bleierzes von Zimpan beschäftigt, und bei dieser Untersuchung gelang es ihm, nachzuweisen, daß das Vanadium, das von Sefström („eigentlich von Berzelius", wie er sagt) vor wenigen Monaten entdeckt worden war, „dasselbe Metall war, das schon del Rio in dem mexikanischen Bleierz gefunden und Erythronium genannt hatte."[5])

Bald darauf (1832) unterzog Berzelius[6]) das neue Element einem ausführlichen Studium, und die Ergebnisse seiner klassischen Arbeit lieferten

ein so vollständiges Bild des chemischen Charakters des Vanadins, daß die späteren Untersuchungen über dieses Element nur die Lücken des Meisterwerkes auszufüllen hatten.

Fast 40 Jahre später (1867) wurde durch die genauen Bestimmungen von Roscoe gezeigt, daß das Vanadium der Gruppe des Phosphors angehört, während Berzelius auf Grund einer irrtümlichen Deutung seiner Versuche das Element der Gruppe des Chroms und des Molybdäns zugeschrieben hatte.

Die Forschungen über die mannigfaltigen Verbindungen dieses interessanten Metalls sind heutzutage so weit fortgeschritten, daß, wie Piccini[7]) hervorgehoben hat, seine Eigenschaften und Beziehungen zu den übrigen Elementen als entschieden und vollständig bestimmt betrachtet werden dürfen.

Vorkommen.[8]) Nach seiner Entdeckung wurde das Vanadium in so zahlreichen Mineralien verschiedensten Ursprungs gefunden, daß es als eines der verbreitetsten Elemente anzusehen ist. Gewöhnlich kommt es aber nur in kleinen Mengen vor, als Nebenbestandteil der wichtigsten Komponenten anderer Mineralien.

Seine Anwesenheit wurde z. B. besonders in vielen Eisenerzen aus Deutschland, England, Schweden, Amerika usw. beobachtet; daher findet sich Vanadium oft im Eisen und in Eisenschlacken. Anderseits wurde, besonders durch die Untersuchungen von französischen Forschern (wie S. Claire-Deville, Terreil, Beauvallet usw.) die Verbreitung dieses Elements in Bauxiten und Tonarten nachgewiesen. Nach einer von Dieulafait[9]) aufgestellten Theorie stammt das in diesen Mineralien vorkommende Vanadium aus Urgesteinen (wie Graniten), welche durch Einwirkung des Wassers zersetzt wurden. Auch Kupferschiefer, Kryolith, Rutil, Naxos-Schmirgel, Chromerze, Cerit, Basalte, Uranpecherz und Meteorite sowie vulkanische Lava vom Vesuv und Ätna zeigten sich in manchen Fällen vanadinhaltig. Auf Grund von zahlreichen quantitativen Bestimmungen dieses Elements in verschiedenen Mineralien wurde von Vogt[51]) der Schluß gezogen, daß der Gehalt an Vanadium der Erdrinde zwischen 0,0025 und 0,05 Proz. schwankt. Es wurde auch im Quell- und Meerwasser, sowie in manchen chemischen Produkten (Rohsoda, Kalihydrat usw.) gefunden. Vanadinverbindungen werden von den Pflanzen aus dem Boden aufgenommen, wodurch das Vorkommen des Vanadins in den Aschen von Gewächsen und in verschiedenen Steinkohlenarten erklärt wird.

Neben diesen Stoffen, in welchen der Vanadingehalt selten den maximalen Wert von 0,4 Proz. erreicht, sind noch eigentliche Vanadinmineralien bekannt, die aber in keinem Fall in Schichten von beträchtlicher Stärke beobachtet wurden. Am häufigsten bestehen sie aus Salzen der Vanadinsäure, besonders Bleisalzen, die sich offenbar aus den im Boden gelösten Alkalivanadaten durch doppelte Umsetzung mit Pb-Salzen bilden konnten.[10]) Das gleiche gilt von den häufig vorkommenden Zn- und Cu-Vanadaten.

Das wichtigste Vanadinmineral, welches zuerst in Zimpan (Mexiko) entdeckt wurde, ist der Vanadinit, ein Chlorbleivanadat, dem die Formel $3PbO \cdot V_2O_5 \cdot PbCl_2$ zukommt. Er kristallisiert in hexagonalen Prismen, die mit denen des Apatits und des Pyromorphits isomorph sind. Er wurde auch in Irland, Kärnten, Ural, Schottland usw. gefunden, seine wichtigsten Lager kommen aber in Sierra de Cordoba (Argentinien), in Arizona und Mexiko vor. Vanadinite von verschiedenen Fundorten enthalten etwa 14 bis 24 Proz. V_2O_5. Ein chlorfreies zinkhaltiges Bleipyrovanadat ist der Descloizit (PbO ·

$ZnO)_4 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ von La Plata. Andere zinkhaltige Bleivanadate sind als Dechenit, Areoxen, Eusynchit $(Pb, Zn)_3(VO_4)_2$ (Freiburg-Breisgau) bezeichnet worden; Bleivanadate, welche neben Zink, Kupfer, Arsen, Eisen, Mangan usw. enthalten, sind der Cuprodescloizit, der Ramirit, der Mottramit und der Psittacinit. Der Chileit von Mina de la Marqueza (Chile) besteht aus einem Bleikupfervanadat. Der Volborthit vom Ural ist ein Kupfervanadat von der Zusammensetzung, $(Cu, Ca, Ba)_3(OH)_3VO_4 \cdot 6H_2O$ und bildet grüne oder gelbe Lamellen. Diesem sehr ähnlich ist der Calcovolborthit von Friedrichshöhe im Thüringer Wald, welcher nach Credner wasserhaltiges Kupfercalciumvanadat ist. Ein Wismutvanadat wurde bei Schneeberg aufgefunden und Pucherit genannt. Es sind auch Calciumvanadate (Vanadiolit, Calcovanadit) bekannt. In der Nähe von Lake Superior kommt die freie Vanadinsäure (Vanadin) mit erdigem, schokoladenfarbigem Aussehen vor. Es seien noch der Roscoelit von Kalifornien, ein 21 Proz. V_2O_5 haltiger Glimmer, und der Carnotit von Friedel (ein wasserhaltiges Kaliumuranvanadat) erwähnt. Außer in diesen Vanadaten kommt in Australien das Vanadium in Verbindung mit Schwefel, in Form eines Doppelsulfids von Vanadium und Kupfer vor, welches Sulvanit genannt wird. Die spektroskopischen Untersuchungen von Young und von Hasselberg[11]) haben das Vorkommen des Vanadiums in der Sonne festgestellt; letzterem ist es auch gelungen, die Anwesenheit des Vanadins in vielen Meteoriten nachzuweisen. Aus allen diesen Tatsachen geht hervor, daß das Vanadium nicht nur auf der Erde, sondern im ganzen Weltall verbreitet ist.

Verarbeitung der Vanadinmineralien. Um die Verbindungen des Vanadiums aus seinen Mineralien zu gewinnen, wurden verschiedene Verfahren ausgearbeitet, welche gewöhnlich sehr kompliziert sind und ein sehr sorgfältiges Arbeiten erfordern. Zuerst wurde das Vanadium zu wissenschaftlichen Zwecken aus den verschiedenen Mineralien wie Vanadinit, Bohnenerz, Frischschlacken von Taberg, Uranpecherz, Bauxit, Ton usw. nach den Verfahren von Wöhler[12]) Sefström, Berzelius, Patera[13]), v. Hauer[14a]), Deville[15]), Beauvallet[16]), Forchhammer[17]) usw. extrahiert. Seitdem aber (1870) die Vanadinsalze praktische Anwendung zur Darstellung des Anilinschwarz gefunden haben, wurden Vanadinverbindungen in größerem Maßstabe aus den Pechblenden (Uranpecherz) von Joachimsthal, aus den Frischschlacken, die von den Creusotwerken in Paris aus einem Erze von Magenay erhalten waren (Verfahren von Osmond und Witz[18])), aus dem kupferhaltigen Sandstein von Aderley Edge in Cheshire (nach der Methode von Roscoe[19])) usw. dargestellt.

Später (1896) aber, als das Vanadium eine wichtige Rolle in der Metallurgie zu spielen anfing, zeigte sich die Notwendigkeit, reichere Vanadinmineralien zu verabeiten, da die erwähnten Gewinnungsverfahren zu kostspielig waren. Man versuchte zu diesem Zweck die Aschen des Anthracits von Yauli (Peru), welche bis 28 Proz. Vanadinsäure enthalten, zu verwerten, das Unternehmen mußte aber mit großen Verlusten wieder aufgegeben werden[20]), und heutzutage wird ausschließlich der Vanadinit von Spanien, Chile und Argentinien verarbeitet.

Eine allgemeine Methode zur Gewinnung der Vanadinsäure aus den meisten Mineralien, welche kleine Mengen von Vanadin enthalten, besteht darin, daß das Mineral mit KNO_3 oder mit KNO_3 und Na_2CO_3 aufgeschlossen wird. Die durch Auslaugen der Schmelzen erhaltene Lösung wird mit HNO

vorsichtig angesäuert, um Al_2O_3 und SiO_2 zu fällen, oder besser mit NH_4Cl oder NH_4NO_3 versetzt und eingeengt, bis der größte Teil des Salpeters auskristallisiert. Durch Zusatz von $BaCl_2$ und Ammoniak werden die Bariumsalze der Vanadin-, Chrom-, Phosphor-, Arsen-, Molybdän- usw. Säuren aus der Mutterlauge abgeschieden. Aus diesem Niederschlag werden durch Einwirkung von Schwefelsäure die genannten Säuren freigemacht und aus der konzentrierten Lösung ihrer Ammonsalze wird auf Zusatz von Salmiak das Ammonmetavanadat ausgeschieden, aus welchem die Vanadinsäure und die anderen Vanadinprodukte dargestellt werden können.[21])

An dieser Stelle seien noch die Verfahren kurz erwähnt, welche sich in der Praxis am besten bewährt haben.

Die basischen Eisenkonverterschlacken von Creusot, welche aus der Verarbeitung des Ooliths von Magenay stammten, lieferten einige Jahre hindurch fast alle Vanadinprodukte, die in der Anilinschwarzfärberei angewendet wurden. Diese Schlacken wurden nach der Methode von Osmond und Witz[18]) verarbeitet. Die grob zerkleinerten Mineralien wurden mit HCl aufgeschlossen und das dabei gebildete Vanadintetroxyd dann weiterverarbeitet.

Das Verfahren von Smith[22]) wird zur Darstellung des Ferrovanadium aus dem Vanadinit technisch verwertet und bedient sich zum Aufschließen der Mineralien der Schmelzung mit Natriumbisulfat.

Eine andere Methode zur Darstellung von Ferrovanadium aus dem Vanadinit wurde von Herrenschmidt[67]) vorgeschlagen und von Nicolardot modifiziert.[20b]) Auch die Vanadium-Alloys-Co. in Newnivre (Colorado) verarbeitet einen Roscoelit enthaltenden Sandstein von San Miguel County[22a]) auf Ferrovanadium.

Darstellung des metallischen Vanadiums. Die Gewinnung dieses Metalls aus seinen Verbindungen ist mit so großen Schwierigkeiten verknüpft, daß es erst in allerletzter Zeit gelungen ist, reines Vanadium zu gewinnen, obwohl dies bereits bei den ersten Forschungen über das Vanadin versucht worden ist. Diese Schwierigkeit findet besonders ihren Grund darin, daß die Reduktion der Sauerstoffverbindungen des Vanadins nur bei sehr hohen Temperaturen vollständig ist, daß aber das Vanadium bei hoher Temperatur große Neigung hat, mit Reduktionsmitteln und anderen Stoffen, mit denen es in Berührung kommt, Verbindungen einzugehen. Berzelius[6]) glaubte, durch Erhitzen der Vanadinsäure im Porzellantiegel mit Kalium oder durch Einwirkung von Ammoniakgas auf Vanadiumoxytrichlorid bei möglichst hoher Temperatur das Metall erhalten zu haben. Roscoe[23]) (1867) und andere Forscher zeigten aber später, daß die so erhaltenen schwarzen pulverigen Produkte, welche von Berzelius für Metalle angesprochen wurden, aus dem Oxyd VO (neben anderen niederen Oxyden), bzw. aus dem Nitrid bestanden.

Diese irrtümliche Vermutung führte Berzelius zu der falschen Annahme, daß dem Vanadium das Äquivalentgewicht 68,5 zukäme und daß die Vanadinsäure die Formel VO_3 ähnlich wie die Chrom- und Molybdänsäure hätte. In einen ähnlichen Irrtum verfielen auch Safarik[24]) und Johnston.[25]) Der erstere hielt die Mischung niederer Oxychloride, welche er in Form von kristallischem Pulver, beim Durchleiten eines Gemisches von $VOCl_3$ und H_2 durch ein glühendes Rohr erhalten hatte für das Metall; der andere betrachtete den durch Reduktion der Vanadinsäure mit Kohle in der Glühhitze gewonnenen Metallregulus als Metall, während er, wie Roscoe später bewiesen hat, ein Vanadiumsilicid ist. In der Tat, weder Alkalimetalle, noch Mg oder H_2 sind

imstande, sauerstoffhaltige Verbindungen des Vanadiums zu Metall zu reduzieren. Roscoe[25]) hat zwei Methoden vorgeschlagen, welche nach ihm die einzigen sein sollten, um die Gewinnung des Metalls zu ermöglichen:

1. Die Reduktion des Vanadinnitrids VN durch Waserstoff. Nach diesem Verfahren aber kann man die Reduktion niemals vollständig ausführen.

2. Die Reduktion eines sauerstofffreien Vanadiumchlorids durch Einwirkung von Wasserstoff. Diese Darstellungsmethode ist lange Zeit die einzige gewesen, welche das Vanadium in fast reinem Zustande lieferte. Der von Roscoe angewandte Apparat bestand wesentlich aus einer glasierten Porzellanröhre, in welcher das Vanadindichlorid, VCl_2, in einem Strome von ganz reinem Wasserstoff mit Hilfe eines Hofmannschen Ofens auf helle Rotglut erhitzt wurde. Besondere Vorrichtungen wurden ausgedacht und die strengsten Vorsichtsmaßregeln angewendet, um jede Spur von Sauerstoff und von Feuchtigkeit auszuschließen. Nach der Reduktion, welche 40 bis 80 Stunden dauerte, ließ man den Apparat im Wasserstoffstrom erkalten. Diese Methode erlaubte nicht mehr als 1 bis 4 Gramm Vanadium bei jedem Versuch zu gewinnen. Das so erhaltene Vanadium enthält aber stets Wasserstoff, dessen Gehalt bis 1,3 Proz.[25b]) betragen kann, und daneben auch einige Prozente Oxyd, vermutlich wegen der Schwierigkeit eines völligen Ausschlusses von Sauerstoff. Reduziert man bei Weißglut, so ist die Oxydation noch stärker, und das Präparat enthält nur 95,8 Proz. Metall. Zur Reduktion der Vanadinchloride zu Metall kann nach Roscoe auch Natrium angewendet werden. [8a, b])

Moissan konnte durch Reduktion des Vanadiumpentoxyds mit Hilfe des elektrischen Ofens kein reines Metall erhalten; er fand aber, daß, während unter gewöhnlichen Umständen das Reduktionsprodukt 10 bis 25,5 Proz. Kohle enthält und hauptsächlich aus dem Carbid VC besteht[26a]), ein reineres Präparat mit nur 4,4—5,3 Proz. Kohle erhalten werden kann, wenn die Reduktion in einem, von einem H_2-Strom durchflossenen Kohlenrohr ausgeführt wird.[26b]) Das geschmolzene Produkt konnte nicht gereinigt werden.

Versuche zur Darstellung des Metalls nach dem aluminothermischen Verfahren sind ebenfalls erfolglos geblieben, da die Reduktion des V_2O_5 stets unvollständig ist[27]), auch wenn zu dem Gemisch von V_2O_5 und Al, CaF_2, Kohle oder CaC_2 zugesetzt werden.[28]) Bessere Resultate wurden neuerdings erzielt bei Ersatz des Aluminiums durch das sogenannte Mischmetall (Weiß und Aichel[29])), welches aus einer Legierung sämtlicher Cerit- und Ytteritmetalle besteht und große Reduktionskraft besitzt. Wenn eine Mischung von 49 g dieses Mischmetalls und 25 g V_2O_5 in einem Magnesiatiegel entzündet wird, kommt die Masse bei hellster Weißglut vollständig zum Schmelzen und es entsteht geschmolzenes silberweißes Metall in Form eines Regulus von 10 g Gewicht. Die Analyse zeigte, daß dieses Produkt aus reinem Vanadium bestand. Die Vorzüge des Mischmetalls gegenüber dem Aluminium bestehen darin, daß die Entzündungstemperatur viel niedriger liegt und daß die entstehenden Oxyde bei der Reaktion, welche eine sehr hohe Temperatur erzeugt, leicht schmelzbar sind und eine schützende Schicht bilden. So gelang es zum ersten Male reines metallisches Vanadium zu erhalten.

Es seien noch die elektrolytischen Methoden erwähnt, welche zur Gewinnung des Metalls vorgeschlagen wurden. Bei der Elektrolyse einer Lösung der Schmelze von 1,75 T. V_2O_5 mit 2 T. NaOH, unter Zusatz von 32 T. Salzsäure soll sich nach Cowper-Coles[30]) silberweißes Vanadium an der

Kohleanode abscheiden, wenn die Temperatur 82° und die kathodische Stromdichte 0,018—0,02 Amp./qcm betragen. Diese Ergebnisse sind aber zweifelhaft. Fast reines Vanadium soll auch entstehen, wenn man geschmolzenes Calciumfluorid mit einer Stahl-Kathode und einer Anode aus einer Mischung von Kohle und V_2O_3 elektrolysiert. Durch Einwirkung des Stromes wird an der Anode VF_3 gebildet, und aus diesem Salz das Vanadium an der Kathode abgeschieden. Die Methode scheint besonders zur Darstellung von Legierungen des Vanadiums geeignet zu sein (Gin)[31].

Werner von Bolton[96]) konnte ebenfalls auf elektrischem Wege metallisches Vanadium darstellen. Er schickte einen elektrischen Strom (von 1,8 Amp. und 42 Volt) durch Stäbchen aus V_2O_3 hindurch, welche in evakuierten Glaskugeln eingeschmolzen waren. Das durch den Strom zur Weißglut gebrachte V_2O_3 wird in seine Elemente zerlegt; der entstandene Sauerstoff verbreitet sich in dem luftleeren Raum und kann sich mit dem glühenden Vanadin nicht mehr vereinigen, so daß die V_2O_3-Stäbchen sich nach und nach in graues metallisches Vanadium umwandeln.

Eigenschaften des Metalls. Da das Vanadium erst im Jahre 1904 in reinem Zustande erhalten wurde, sind die früheren Angaben über die physikalischen Eigenschaften und das chemische Verhalten dieses Metalls nicht einwandfrei.

Das von Roscoe aus dem VCl_2 erhaltene Produkt war ein weißgraues glänzendes Pulver, welches unter dem Mikroskope kristallinisch und silberweiß glänzend erschien. Das kohlenstoffhaltige Vanadium von Moissan hatte eine weiße Farbe und zeigte metallischen Bruch. Von Weiß und Aichel[29]) wird das reine geschmolzene Metall als weißer Regulus beschrieben, welcher die Flächen von deutlichen hexagonal-rhomboedrischen Kristallen zeigt. Dieser Kristallhabitus des metallischen Vanadiums entspricht demjenigen der Elemente As, Sb und Bi der fünften Gruppe, welche ebenfalls in Rhomboedern kristallisieren, und würde mit seiner Lage im periodischen System der Elemente in gutem Einklang stehen.

Geschliffene Flächen des reinen Metalls sind blendend weiß und prachtvoll glänzend. Die Härte ist höher als die irgendeines anderen Metalls, indem sie den siebenten Grad der Mohsschen Skala übertrifft, so daß das Metall weder von Quarz noch von Stahl geritzt werden kann. Es ist ziemlich spröde und nicht magnetisch.

Die Dichte des reinen Vanadiums ist noch nicht bestimmt worden, sie beträgt aber 5,8 bei +20° für das 5 Proz. kohlehaltige Metall (Moissan) und 5,5 bei 15°/15° für das von Roscoe untersuchte wasserstoffhaltige Produkt (Roscoe 1869). Die spezifische Wärme zwischen 0° und 100° hat nach Mache[32]) den Wert 0,1153. Matignon und Monnet[32]) haben als Mittelwerte aus zahlreichen Bestimmungen der spezifischen Wärme von Aluminiumvanadin, VAl, bezw. von einer Eisenvanadin-Legierung die Zahlen 0,1235 und 0,1258 ermittelt. Sie haben aus diesen Werten die mittlere Atomwärme 6,35 berechnet, woraus hervorgeht, daß das angenommene Atomgewicht 51 auch dem Gesetz von Dulong und Petit genügt. Nach Smith liegt der Schmelzpunkt des Metalls bei etwa 2000°, und Moissan zeigte, daß das Vanadium (d. h. seine Legierung mit 5 Proz. Kohle) im elektrischen Ofen schmelzbar ist, daß es aber eine höhere Temperatur als irgendein Metall erfordert. Werner von Bolton[96]) fand dagegen, daß die Schmelztemperatur

des Vanadiums nicht so hoch liegt. Sie wurde von ihm photometrisch nach der Lummerschen Methode zu 1680° bestimmt.

Chemisches Verhalten des Metalls. An der Luft ist das Vanadium bei gewöhnlicher Temperatur beständig, so daß eine geschliffene Fläche seinen Glanz wochenlang ungetrübt behält. In der Hitze wird es aber bis zu V_2O_5 oxydiert. Bromwasser, Kalilauge, Salzsäure und kaltes H_2SO_4 sind ohne Wirkung. Es wird dagegen von H_2F_2 und von konz. H_2SO_4 in der Wärme mit grüner Farbe gelöst; von HNO_3 und Königswasser wird es schon in der Kälte angegriffen, und von geschmolzenen Alkalihydraten und Salpeter oxydiert.

Die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure sowie von HNO_3 auf eine Vanadiumkohlenstofflegierung mit 9 Proz. C wurde von Marino[34]) näher untersucht. Mit H_2SO_4 entsteht bei 330° V_2O_5 und SO_2, bei niederer Temperatur bildet sich V_2O_4, welches bei höherer Temperatur in V_2O_5 übergeht, so daß ein Gleichgewicht $V_2O_4 + SO_3 \rightleftarrows V_2O_5 + SO_2$ zu bestehen scheint. Salpetersäure von geringerem spezifischem Gewicht als 1,18 entwickelt H_2 unter Bildung der VX_4-Verbindung, während bei einem 1,35 übertreffenden spezifischen Gewicht dieselbe Säure das Vanadium zu V_2O_5 oxydiert. V_2O_5 wird auch durch Einwirkung von $HClO_3$, $HClO_4$, $HBrO_3$, HJO_3 und $H_2S_2O_8$ stets gebildet.

Das von Marino untersuchte Vanadium wirkt auf die Lösungen von $HgCl_2$, $HgBr_2$, $CuCl_2$, $CuBr_2$ und $FeCl_3$, unter Bildung der entsprechenden niederen Oxydationsstufen dieser Metalle reduzierend ein und schlägt aus den Lösungen von $AuCl_3$, $AgNO_3$, $PtCl_4$, $IrCl_4$ $Ir_2(SO_4)_3$ die Metalle nieder. Bei der Reduktion der Silbernitratlösung wird das Vanadium als Bioxydsalz aufgelöst. Indifferent zeigt sich dagegen das Metall den Lösungen von neutralen Zn, Cd, Ni und Pb-Salzen gegenüber. Es sei noch erwähnt, daß metallisches Vanadium Legierungen mit Fe, Ni, Co, Cu, Al, Sn, Pt usw. bildet und daß durch Zusatz von kleinen Mengen Vanadium zum Stahl die mechanischen Eigenschaften des letzteren so verbessert werden, daß heutzutage die Herstellung von Vanadinstahl die wichtigste technische Anwendung des Metalls bildet. Das Vanadium zeigt außerdem die Neigung, sich bei hoher Temperatur mit Silicium, Phosphor, Kohle und Stickstoff zu verbinden.

Kolloidales Vanadium ist von The Svedberg[191]) im Hochspannungslichtbogen durch Zerstäubung ebenso wie die anderen Elemente dieser Gruppe mit verhältnismäßig großem elektrischen Leitvermögen als Isobutylalkosol gewonnen worden. Die Sole sind im durchfallenden Lichte braunschwarz, im reflektierten schwarz und halten sich 1—2 Wochen.

Lottermoser.

Elektromotorisches Verhalten des Vanadiums.[31]) Es wurde schon erwähnt, daß das metallische Vanadium Silber, Gold, Platin, Iridium aus den neutralen Lösungen seiner Salze austreibt, während es in den Lösungen der Chloride von $Cu^{\cdot\cdot}$- $Hg^{\cdot\cdot}$- $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$- nur eine teilweise Entladung dieser Ionen zu $Cu^{\cdot}$, $Hg^{\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$ bedingt; dabei wird es als vierwertiges Ion aufgelöst. Anderseits verursacht es in Berührung mit den Salzen von $Zn^{\cdot\cdot}$, $Cd^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$ und $Pb^{\cdot\cdot}$ keine Veränderung. Dieses Verhalten bestimmt ungefähr die Größe des Potentials, welches dem Vorgang $V + 4\oplus = V^{::}$ entspricht. Es ist nur eine annähernde Schätzung möglich, da in der Mitteilung von Marino die Konzentrationen der angewandten Lösungen nicht angegeben sind. Luther und Wilson[34a]) haben gefunden, daß der Potentialsprung (Elektrode ⟶ Elektrolyt) für

Pt | CuCl fest, $\frac{CuSO_4}{KCl}$ $v = 20$ | Cu = — 0,361 (ε_h) ist. Wahrscheinlich bildet dieser Wert die untere Grenze, da wir wissen, daß die Tendenz des Silbers und des Ferroions eine weitere positive Ladung aufzunehmen durch die negativeren Potentiale:

$$Ag \longrightarrow Ag^{\cdot} = -0{,}771 - 0{,}058 \lg Ag^{\cdot}$$
$$Fe^{\cdot\cdot} \longrightarrow Fe^{\cdot\cdot\cdot} = -0{,}710 - \frac{0{,}058}{2} \log \frac{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}{Fe^{\cdot\cdot}}$$

ausgedrückt sind. Der Potentialsprung Pt | HgCl fest, $HgCl_2$ v = 50, KCl v = 40 beträgt — 0,576 Volt (ε_h) (siehe Handbuch II, 2, Seite 617) ist also ebenfalls negativer. Wenn die Tendenz $V \longrightarrow V^{\cdot\cdot\cdot} > Cu^{\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot\cdot}$, so müssen a fortiori auch die Reduktion des Silberions, des Ferriions und des Mercuriions erfolgen.

Andrerseits vermag, wie gesagt, Vanadin Kalomel und Cuprochlorid nicht weiter zu reduzieren. Berücksichtigt man die folgenden Potentialsprünge:

Hg	Hg_2Cl_2 fest, KCl v = 1	= — 0,283 Volt	
Hg	Hg_2Cl_2 fest, KCl v = 10	= — 0,335 „	
Cu	CuCl fest, KCl v = 20	= — 0,210 „	(Luther u. Wilson),

so kann man den Schluß ziehen, daß der Vorgang $V \longrightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$ etwa einem Potential von — 0,3 bis — 0,4 Volt entspricht, also in der Nähe des Cu-Normalpotentials liegt.

Man darf nicht unberücksichtigt lassen, daß die Tendenz des Vanadins, in vierwertige Ionen überzugehen, größer erscheinen muß, als sie in Wirklichkeit ist, da das vierwertige Vanadin in Lösung nur in einer ganz verschwindend kleinen Konzentration als freies Kation enthalten sein wird, während der größte Teil in Form komplexer Anionen vorhanden ist.

Durch eine Versuchsanordnung, welche der von Hittorf bei der Untersuchung des anodischen Verhaltens des Chroms angewandten nachgebildet war, hat Marino weiter gezeigt, daß bei der Elektrolyse von gelösten Neutralsalzen, von Sauerstoff- und Halogensäuren, denen gegenüber das Vanadium sich bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhält, anodisch polarisiertes Vanadium tetravalent in Lösung geht, wie folgende Versuche zeigten, bei welchen die anodische Stromdichte 0,2—0,3 Amp/qdm nicht überstieg.

Elektrolyse mit einer V-Anode

Elektrolyt		Ausgeschiedenes Ag im Voltameter	Berechnet für ¼ V V = 51,2	Gefundene Gewichtsverluste
HCl	2 %	0,4906	0,0582	0,0625
H_2SO_4	2 %	1,3078	0,1551	0,1689
H_2SO_4	$^1/_{10}$ n	0,8450	0,1002	0,1009
HNO_3	1 %	0,2947	0,0349	0,0382
HNO_3	$^1/_{10}$ n	0,5430	0,0644	0,0640
K_2SO_4	$^1/_2$ n	0,6415	0,0768	0,0761
KCl	$^1/_2$ n	1,2784	0,1511	0,1557
KBr	$^1/_{10}$ n	0,7425	0,0880	0,1058
KCN	„	0,1021	0,0121	0,0170
KNO_3	„	0,4349	0,0516	0,0596
$C_2O_4H_2$	„	0,5378	0,0638	0,0710
KJ	„	0,2738	0,0324	0,0340
CNSK	„	0,6860	0,0813	0,0873

Die Abweichungen zwischen den berechneten und den beobachteten Gewichtsverlusten der Anode waren dadurch bedingt, daß das benutzte Vanadium 8,6 Proz. C enthielt. Daß in der anodischen Lösung das Vanadium als VX_4 vorhanden war, wurde auch durch titrimetrische Bestimmungen bestätigt. Auch bei 100°, sowie in geschmolzenen Chloriden (NaCl, $ZnCl_2$) wird das

Vanadium vom elektrischen Strom als vierwertiges Ion gelöst. Eine Vanadinanode liefert dagegen bei der Elektrolyse von alkalischen Lösungen verschiedener Konzentration und bei Anwendung von verschiedenen Stromdichten stets Lösungen von Alkalivanadaten, d. h. das Vanadium löst sich fünfwertig auf.

Elektrolyse von KOH mit einer V-Anode, zwischen 0—100°.

Elektrolyt	Abgeschiedenes Silber	Berechnet für $V^{1}/_{5}$	Gefundene Gewichtsverluste
KOH 5 %	0,9046	0,0858	0,0888
KOH 8 % (50°)	0,7017	0,0665	0,0700
KOH 10 % (110°)	0,5014	0,0475	0,0525

Daß das metallische Vanadium je nach Wahl des Elektrolyten vier- oder fünfwertig in Lösung geht, hat Marino auch durch Potentialmessungen festgestellt. Es wurde nämlich die EMK. von Ketten des Typus $V | MX | NaNO_3 |$ 1 n-$AgNO_3$ | Ag oder $V | MX | H_2CrO_4 | Pt$ nach der Poggendorff-Kompensationsmethode bestimmt, und es zeigte sich, daß je nach der Wahl von MX zwei verschiedene EMK. auftreten, deren Werte untereinander um etwa 0,7 Volt differieren, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht:

EMK. der Kombination $V | MX | NaNO_3 |$ 1 n-$AgNO_3$ | Ag bei 25°

MX 1 n	EMK. in Volt	ε_h der V-Elektrode.	
KCl	0,76	— 0,01	Neutralsalze
KBr	0,78	+ 0,01	
KJ	0,70	— 0,07	
KNO_3	0,67	— 0,10	
K_2SO_4	0,72	— 0,05	
$NaC_2H_3O_2$	0,73	— 0,04	
H_2SO_4	0,50	— 0,27	Säuren
HCl	0,56	— 0,21	
HNO_3	0,55	— 0,22	
KOH	1,24	+ 0,47	Basen
NaOH	1,24	+ 0,47	

Wie man sieht, muß der potentialbestimmende Vorgang in alkalischer Lösung ein andrer sein als der in neutraler und saurer, und wir müssen nach den obigen Ergebnissen (s. S. 690) Marinos dem Vorgang $V \longrightarrow V^{::}$ ein zwischen + 0,01 und — 0,27 liegendes Wasserstoffpotential zuschreiben, während der Vorgang $V \longrightarrow V^{:::::}$ mit + 0,47 Volt verläuft. Zu einem qualitativ gleichen Resultate führen die gegen eine $Pt | H_2CrO_4$-Elektrode ausgeführten Messungen. Indessen bieten die Zahlen Marinos keine absolute Zuverlässigkeit, da, wie schon erwähnt worden ist, das angewandte Vanadin keineswegs rein war. Dazu kommt noch, daß in keinem Falle eine definierte Konzentration von V-Ionen in der Lösung vorlag. Der von Marino für den Vorgang $V \longrightarrow V^{:::::}$ erhaltene Wert stimmt daher mit dem früheren aus dem chemischen Verhalten des Vanadins abgeleiteten nicht sehr gut überein.

In der Spannungsreihe der Metalle wäre das Vanadin, wenn man das Gleichgewicht mit seiner vierwertigen Verbindungsform ins Auge faßt, nach dem Wert des Potentials mit dem Arsen, Wismut und Antimon in eine und

dieselbe Gruppe zu stellen. Das Bestreben dagegen, Vanadationen zu liefern, scheint so groß zu sein wie dasjenige des Eisens oder des Kobalts, $Fe^{\cdot\cdot}$- und $Co^{\cdot\cdot}$-ionen zu bilden. Die Tatsache, daß das Vanadium keine $V^{\cdot\cdot}$ und $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen in Lösung sendet, ist gleichbedeutend mit der Unbeständigkeit der VX_2- und VX_3-Verbindungen, auch in dieser Beziehung nähert sich das Vanadium mehr dem Arsen und dem Phosphor als dem Chrom. Das elektrochemische Gleichgewicht zwischen den Verbindungen VX_2 und VX_3 und die Zersetzungsspannungen der $V^{\cdot\cdot}$- und $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Ionen sind noch nicht bestimmt worden, so daß keine direkte Angabe über die Potentiale dieser Vorgänge vorliegt.

Außerdem sind auch die vorliegenden Versuchsergebnise nicht einwandfrei, da, wie Marino selbst hervorgehoben hat, keine Sicherheit besteht, daß die Legierung mit 8 Proz C dieselben Eigenschaften wie das reine Metall besitzt. Diese Zweifel werden auch durch den Umstand verstärkt, daß während das kohlenstoffhaltige Vanadium nie das Phänomen der Passivität gezeigt hat, das reine Metall, wie neuerdings Muthmann und Fraunberger[35]) gefunden haben, unter gewissen Bedingungen den passiven Zustand annehmen kann. Es hat sich nämlich gezeigt, daß ein frisches Stück Vanadiummetall gegen eine n-KCl-Lösung im Anfang ein Potential von —0,13 Volt (ε_h) ergab und nach 10 Minuten langer kathodischer Polarisierung in Kalilauge den maximalen Wert des aktiven Zustandes von +0,737 erreichen kann.

Nach Behandlung mit oxydierenden Agenzien oder nach anodischer Polarisation ist das Vanadium mehr oder weniger passiv. Der erhaltene maximale Wert in n-KCl-Lösung, welcher nach langer Behandlung mit konzentrierter Chromsäure beobachtet wurde, ist —0,64 Volt (ε_h). Die Differenz zwischen den Grenzwerten der Potentiale, welche den aktiven und den passiven Zustand charakterisieren, erreicht den erheblichen Betrag von 1,38 Volt. Folgende Angaben, bei welchen das Vorzeichen der Potentialwerte sich auf die positive oder negative Ladung des Metalls in KCl-Lösung gegenüber der H_2-Elektrode bezieht, sollen diese Verhältnisse illustrieren:

Aktivierung:

Potentialsprung vor dem Versuche	Behandlung mit	Zeit	Potentialsprung nach der Behandlung
—0,133 Volt	konzentrierter Kalilauge	18 Stunden	+0,617
—0,283 „	Kathode in NH_4Cl-Lösung	2 Min.	+0,427
—0,153 „	Kathode in Zitronensäure	2 Min.	+0,267
—0,603 „	Kathode in Kalilauge	10 Min.	+0,707
+0,707 „	„ „ „	10 Min.	+0,737

Passivierung:

Potentialsprung vor dem Versuche	Behandlung mit	Zeit	Potentialsprung nach dem Versuche
+0,427 Volt	konzentrierter HNO_3	2 Sek.	—0,283
+0,377 „	HNO_3 60 Proz.	3 Min.	—0,483
—0,163 „	Chromsäure 20 Proz.	30 Min.	—0,533
—0,033 „	Schwefelsäure 16 Proz.	10 Min.	—0,203
+0,477 „	konzentriert. Chromsäure	9 Stunden	—0,643
+0,467 „	Anode in Chromsäure	10 Min.	—0,603
+0,607 „	Anode in Rhodankalium	5 Min.	—0,263
+0,597 „	Anode in Cyankalium	5 Min.	—0,343
+0,287 „	Anode in Salzsäure	1 Min.	—0,383

Die Differenzen zwischen den Ergebnissen von Marino und denjenigen von Muthmann und Fraunberger sind sehr groß, und es ist sehr schwer, eine Entscheidung zu treffen. Die Art und Weise, wie die letztgenannten Forscher ihre Messungen ausgeführt haben, gestattet nicht, sich über die wirkliche Größe des Potentialsprunges Metall/Metallsalz zu orientieren. Die von Muthmann und Fraunberger für die verschiedenen Metalle erhaltenen Zahlen sind, wie die Verff. selbst anführen, auch nicht untereinander vergleichbar, weil sich, je größer der Lösungsdruck des Metalls ist, die natürlichen Potentiale um so mehr den anomalen, d. h. den gegen Chlorkalium gemessenen nähern. Würde man dies nicht berücksichtigen, so könnte man aus dem Vergleich der Potentiale, welche dem aktivsten Zustand des Chroms und des Vanadins entsprechen: +0,627 für Cr|nKCl und +0,737 für V|nKCl, schließen, daß das Vanadin positiver als Chrom wäre, ein Schluß, welcher mit dem bis jetzt bekannten Verhalten des Vanadins gegen Säuren nicht vereinbar ist. Außerdem hat man gar keine Anhaltspunkte dafür, welchem unter den möglichen Vorgängen die von Muthmann und Fraunberger gemessenen Potentiale entsprechen.

Bei dieser Sachlage erscheinen unsere Kenntnisse über das elektromotorische Verhalten des Vanadins noch sehr unbestimmt und lückenhaft, und laden zur Untersuchung ein.

Die Verbindungsformen des Vanadiums und seine Beziehungen zu den übrigen Elementen. Die von seinem Atomgewicht 51,2 bestimmte Lage des Vanadiums im periodischen System der Elemente entspricht vollständig den Eigenschaften dieses Elements und seiner Verbindungen.

Als Glied der 5. Gruppe liefert das Vanadium Verbindungen der Grenzform VX_5, in welcher die Analogien mit den anderen Elementen seiner Gruppe am deutlichsten zutage kommen. In dem fünfwertigen Vanadium ist der saure Charakter in ausgesprochener Weise entwickelt, natürlich in viel geringerem Maße als in den entsprechenden Verbindungen des Stickstoffs, welcher das typische, also negativste Element der Gruppe ist. Große Ähnlichkeit und reguläre Abstufung des negativen Charakters beobachtet man beim Übergange vom Vanadium zu den Elementen Niob und Tantal, welche die Untergruppe der paaren Reihen bilden. Eine graduelle Änderung spricht sich auch in der Zusammensetzung der Fluoranhydride VO_2F, $NbOF_3$, TaF_5 aus; hieraus entstehen die komplexen Fluorverbindungen, zu deren Bildung diese Elemente sehr geneigt sind.

Andrerseits liefert das Vanadium fünfwertige Verbindungen, wie der Vanadinit, ein flüssiges Oxychlorid, und Vanadate, welche ihr Analogon in den entsprechenden Phosphorverbindungen finden. Der Vanadinit ist nicht nur mit dem Pyromorphit $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$ und mit dem Apatit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ isomorph, sondern auch mit Mimetesit $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$, und diese Analogien mit der Phosphorgruppe sind so ausgesprochen, daß auf Grund derselben die richtige Stelle des Vanadiums im natürlichen System festgelegt werden konnte. Der Phosphor und die Analogen seiner Untergruppe haben allerdings stärker ausgesprochene elektronegative Eigenschaften als das Vanadium, wie es ihrer Zugehörigkeit zu den unpaaren Reihen entspricht. Dieser Unterschied zeigt sich besonders beim Vergleich der Vanadinsäure und der Vanadate mit der Phosphorsäure und ihren Salzen, wie bereits Rammelsberg hervorgehoben hat. Im allgemeinen besitzt die Vanadinsäure eine viel größere Neigung zur Bildung kondensierter Anionen, eine bei den Metall-

säuren (Chrom, Molybdän usw.) sehr häufige Erscheinung, die eine Folge des schwächer elektronegativen Charakters ist. Nach allem bildet das Vanadium in seinen fünfwertigen Verbindungen das Bindeglied zwischen den zwei Untergruppen.

Die Vanadate zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Abkömmlingen der Chromsäure, obwohl diese Säure sich von einer anderen Oxydform ableitet. Das ähnliche Aussehen, das gleichzeitige Vorkommen und einige gemeinschaftliche Reaktionen hatten in der Tat zu der irrtümlichen Auffassung geführt, daß der Vanadinsäure dieselbe Zusammensetzung wie der Chromsäure zukäme. Die Erklärung dieser Verhältnisse muß darin gesucht werden, daß das Vanadium seinen Platz in der vierten Reihe zwischen Chrom und Titan findet.

Die Konstellation des Vanadins im System wird durch untenstehende Gruppierung dargestellt:

IV.	V.	VI.
Si	P	S
Ti	V	Cr
Ge	As	Se
Zr	Nb	Mo
—	Ta	W

Daraus sieht man, daß die Atomanaloga des Vanadins einerseits Ti und Cr, andererseits Nb und Ta sind, mit welchen es mehr Analogien zeigt als mit P. Dies stimmt zu dem, was man in anderen Gruppen beobachtet. Ti hat weniger Beziehungen zu Si als zu Zr; Cr hat mehr Beziehungen zu Mo als zu S. Dementsprechend erinnern die Farben der Vanado- und Vanadinsesquioxydsalze an diejenigen der entsprechenden Salze des Chroms und Titans.

Das Auftreten von zahlreichen Verbindungen des vierwertigen Vanadiums bildet eine Ausnahme unter den übrigen Elementen mit höherem Atomgewicht der fünften Gruppe und bringt das Vanadium mehr dem Titan und seinen Analogen als dem Phosphor und Stickstoff nahe. In diesen Verbindungen zeigt das Vanadium teils basischen, teils sauren Charakter, so daß das VO_2 als amphoteres Oxyd zu betrachten ist. Die Bildung des flüchtigen Tetrachlorids VCl_4, sowie die Zusammensetzung einiger Doppelfluoride erinnern an die vierwertigen Elemente der Kohlenstoffgruppe. Die Verbindungen, in denen das Vanadium die Rolle einer Basis spielt, sind aber hauptsächlich vom Typus VOX_2, sie enthalten nämlich das Vanadylion $VO^{\cdot\cdot}$ oder das vierwertige Divanadyl $(V_2O_2)^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, dessen Existenz, wie im Falle des Uranylions, auf die schwache Elektroaffinität des $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$- oder $V(OH)^{\cdot\cdot\cdot}$-Kations und der entsprechenden starken Hydrolyse zurückzuführen ist. Die Salze der vanadigen Säure oder die Hypovanadite, welche gewöhnlich das schwache Anion V_4O_9'' enthalten, sind durch sehr leichte Oxydierbarkeit (zu Vanadaten) charakterisiert, eine Eigenschaft, die ebenfalls, obwohl in nicht so hohem Grade, auch bei der phosphorigen Säure und ihren Salzen auftritt.

Es ist noch eine große Reihe von dreiwertigen Verbindungen des Vanadiums bekannt; diese Verbindungen unterscheiden sich grundsätzlich in ihren Eigenschaften von den dreiwertigen Verbindungen der Hauptgruppe, indem das Vanadium sich durch den positiveren Charakter, der in diesen Verbindungen stark entwickelt ist, auszeichnet. Ein weiterer Unterschied besteht auch in dem Fehlen einer flüchtigen Wasserstoffverbindung MeH_3, sowie der entsprechenden organometallischen Verbindungen, welche ein Merkmal der nega-

tiveren Elemente derselben Gruppe aus den ungeraden Reihen bilden. Die große Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zeugt aber dafür, daß die positive Elektroaffinität des V···-Ions nicht sehr groß ist. Die Existenz der Vanadinalaune und die von Doppelrhodaniden $V(SCN)_3 \cdot 3Me(SCN)_3 \cdot xH_2O$, sowie von Doppeloxalaten $V(C_2O_4)_3Me^I_3$ zeigen die Analogie des dreiwertigen Vanadiums mit den Verbindungen des dreiwertigen Typus von Al···, Fe···, Cr···, Mo··· usw. Die Ähnlichkeit mit diesen letzteren tritt besonders bei den Eigenschaften des Trichlorids auf.

Die Abstufung der Valenzaffinitäten des Vanadiums geht so weit, daß auch die Verbindungsform VX_2 existenzfähig ist. Bei diesen Verbindungen scheint das Vanadium noch stärker positiven Charakter zu besitzen und die Zusammensetzung der Doppelsulfate $V(SO_4) \cdot (Me)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, sowie die Bildung von Mischkristallen des VSO_4 mit $FeSO_4$ und $MgSO_4$ zeigt, daß sich das zweiwertige Vanadium den Elementen der Magnesiumreihe analog verhält. Das sehr große Reduktionspotential des V in diesen Verbindungen und die Eigenschaften des VCl_2 erinnert an die entsprechenden Salze des benachbarten Chroms. In der Reihe Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni wächst die Beständigkeit der MX_2-Verbindungen mit der Zunahme des Atomgewichts, so daß von Titan keine wasserbeständige Verbindung TiX_2 existenzfähig zu sein scheint. Die Tendenz des V^{II}, sich zu oxydieren, ist so groß, daß wäßrige Lösungen dies von selbst, wie die Chromosalze, unter H_2-Entwicklung tun, während die Mn··- und Fe··-Salze dies nicht mehr vermögen. Als einwertiges Element scheint das Vanadium nicht fungieren zu können, obwohl von Roscoe[23a]) ein Suboxyd V_2O angeführt wird; seine Existenz ist aber noch zweifelhaft.

Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß die Fähigkeit, Verbindungen der niedrigeren Formen zu liefern, sich beim Übergange vom Vanadium zu seinen Homologen Niob und Tantal stark verringert. Nb_2O_3 und TaO_2 sind bereits die niedrigsten Oxyde dieser Elemente. Diese Erscheinung entspricht einer allgemeinen Regel, nach welcher bei den Gruppen der paaren Reihen mit der Zunahme des Atomgewichts die niederen Verbindungsformen verschwinden oder unbeständig, die höheren Valenzen also stärker werden.

Auch die Eigenschaften des metallischen Vanadiums deuten auf seine Analogie mit den Homologen und mit den benachbarten Elementen. Die sehr hohe Schmelztemperatur und die große Härte findet man wieder bei Niob und Tantal, sowie beim Chrom, Molybdän, Titan und Zirkonium, während die kristallinische Struktur derjenigen des Arsens und des Antimons gleicht.

Elektromotorisches Verhalten der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins. Die niederen Verbindungen des Vanadiums sind durch das Bestreben charakterisiert, in die Grenzform überzugehen. Je niedriger die Valenzstufe, um so stärker erscheint die Reduktionskraft. $V^{II} \longrightarrow V^{III}$ ist unedler als Wasserstoff, $V^{III} \longrightarrow V^{IV}$ unedler als Silber, und unter gewissen Bedingungen auch unedler als Kupfer; die Umwandlung $V^{IV} \longrightarrow V^{V}$ kann erst durch starke Oxydationsmittel hervorgerufen werden.

Auskunft über diese Verhältnisse geben die von Rutter[190]) ausgeführten Messungen der Reduktionspotentiale von Lösungen der verschiedenen Verbindungsformen dieses Elements. Dieser Forscher hat die drei Reihen der Potentialwerte bestimmt, welche den Vorgängen

V·· ⟶ V···, V··· ⟶ V::, V:: ⟶ V::·

entprechen. Die untersuchten Lösungen enthielten in wechselnden Verhältnissen V^{II}- und V^{III}-, bezw. V^{III}- und V^{IV}-, V^{IV}- und V^{V}-Verbindungen.

Die folgenden ε-Werte bezeichnen die EMK. der Ketten, in welchen die untersuchten Lösungen gegen eine Mercurosulfatelektrode in 0,5 n H_2SO_4, deren Potential $\varepsilon_h = 0{,}679$ Volt betrug, geschaltet waren.

Zusammensetzung der Lösung	ε	
	$V^{\cdot\cdot} \longrightarrow V^{\cdot\cdot\cdot}$	
0,1 n*) V^{II}; $^1/_2$ n H_2SO_4 (möglichst frei von V^{III})	0,909 Volt	Hg positiv
0,05 n V^{II}; 0,05 n V^{III}, $^1/_2$ n H_2SO_4	0,889 „	Hg positiv
0,033 n V^{II}; 0,066 n V^{III}, $^1/_2$ n H_2SO_4	0,881 „	Hg positiv
0,025 n V^{II}; 0,075 n V^{III}, $^1/_2$ n H_2SO_4	0,875 „	Hg positiv
0,1 n V^{III}; $^1/_2$ n H_2SO_4 (V^{II} praktisch abwesend)	0,460 „	Hg positiv
	$V^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow V^{::}$	
0,1 n V^{III} (möglichst frei von V^{II} und V^{V})	0,462 „	Hg positiv
0,075 n V^{III}; 0,025 n V^{IV}	0,397 „	Hg positiv
0,05 n V^{III}; 0,05 n V^{IV}	0,373 „	Hg positiv
0,025 n V^{III}; 0,075 n V^{IV}	0,363 „	Hg positiv
0,1 n V^{IV} (möglichst frei von V^{III} und V^{V})	0,051 „	Hg positiv
	$V^{::} \longrightarrow V^{::\cdot}$	
0,1 n V^{IV} (V^{III} und V^{V} möglichst abwesend)	0,051 „	Hg positiv
0,05 n V^{IV}; 0,005 n V^{V}	0,241 „	Hg negativ
0,01 n V^{V}; $^1/_2$ n H_2SO_4 (V^{IV} möglichst abwesend)	0,426 „	„ „

Es sei noch bemerkt, daß aus diesen Versuchen die Normalpotentiale ε_0 nach $+\varepsilon = \varepsilon_0 + 0{,}0002\,T \log \frac{[V^{n\cdot}]}{[V^{(n+1)\cdot}]}$, welche für die freie Energie der Vorgänge

$$V^{\cdot\cdot} \longrightarrow V^{\cdot\cdot\cdot} + \ominus,\quad V^{\cdot\cdot\cdot} \longrightarrow V^{::} + \ominus,\quad V^{::} \longrightarrow V^{::\cdot} + \ominus$$

(oder $V^{::} + 3H_2O \longrightarrow VO_3' + 6H^{\cdot} + \ominus$) maßgebend sein würden, nicht berechenbar sind, da die Konzentration der betreffenden Ionenarten noch nicht bekannt ist. Es erscheint auch eine annähernde Schätzung unter Annahme, daß die Verhältnisse der Gesamtkonzentrationen $\frac{V^{II}}{V^{III}}$, $\frac{V^{III}}{V^{IV}}$, $\frac{V^{IV}}{V^{V}}$ denjenigen der Ionen $\frac{V^{\cdot\cdot}}{V^{\cdot\cdot\cdot}}$, $\frac{V^{\cdot\cdot\cdot}}{V^{::}}$, $\frac{V^{::}}{V^{::\cdot}}$ oder $\frac{V^{::}}{VO_3'}$ gleich sind, nicht erlaubt, weil, wie weiter unten gezeigt werden soll, jede Oxydationsstufe des Vanadins eine sehr verschiedene Tendenz besitzt, einfache Kationen zu bilden, und zwar scheint sie mit der Zunahme der Wertigkeit abzunehmen. Die Lösung dieser Frage bietet auch große Schwierigkeiten, weil eine Oxydationsstufe außer komplexen Ionen auch verschiedene Ionenarten (z. B. $V^{::}$ und $VO^{\cdot\cdot}$; $V^{::\cdot}$, $VO_2^{\cdot}$, VO_3', V_6O_{17}'''' usw.) zu bilden vermag; so daß mit der Umwandlung der einen in die andere Verbindungsform sehr verwickelte Reaktionen verknüpft sind. Doch geben die von Rutter gemessenen Potentiale über das chemische Verhalten der verschiedenen Vanadiumverbindungen Auskunft. So kommen z. B. den Lösungen, in welchen

$$\frac{V^{II}}{V^{III}} = \frac{0{,}05}{0{,}05} \quad \text{und} \quad \frac{V^{III}}{V^{IV}} = \frac{0{,}05}{0{,}05}$$

ist, die Einzelpotentiale $\varepsilon_h = +0{,}21$ bezw. $-0{,}30$ Volt zu, was besagt, daß die Neigung zur Umwandlung $V^{II} \longrightarrow V^{III} > H \longrightarrow H^{\cdot}$ und

*) Die Normalität bezieht sich auf die V-Atomkonzentration. Vermutlich wurden die V-Sulfate untersucht.

daß $V^{III} \longrightarrow V^{IV} > Ag \longrightarrow Ag^{\cdot}$ ist. Dementsprechend vermögen, wie gesagt, Vanadosalze aus ihren Lösungen H_2 zu entwickeln. Die Vanadilösungen sind nicht nur fähig, metallisches Silber aus seinen Lösungen abzuscheiden, sondern können auch Cu aus $CuSO_4$ niederschlagen, wenn sie in konzentrierter Lösung und bei gelinder Hitze angewandt werden, was zuerst von Rutter beobachtet wurde. Cu zeigt in der Tat in 1 n$CuSO_4$ das Potential $\varepsilon_h = -0{,}308$ und einer 0,1 n Vanadisulfatlösung kommt das Reduktionspotential $\varepsilon_h = -0{,}223$ Volt; dieser Vorgang kann aber nicht mehr stattfinden, wenn die V^{III}-Lösung zu verdünnt oder wenn in ihr das Verhältnis $\frac{[V^{III}]}{[V^{IV}]}$ kleiner als etwa 3 ($\varepsilon_h = -0{,}288$) wird.

Die Vanadylsalze (V^{IV}) sind sehr schwache Reduktionsmittel. Das Reduktionspotential ε_h einer 0,1 n Vanadylsulfatlösung beträgt 0,63 Volt. Die Vanadylsalze werden deshalb von $HMnO_4$, H_2CrO_4, H_2O_2, langsam von Persulfaten und kaum von J_2 und Br_2 oxydiert. Eine 0,01 n-Lösung in $^1/_2$ n H_2SO_4 zeigt das Potential $\varepsilon_h = -1{,}111$ Volt, welches demjenigen einer 35prozentigen HNO_3-Lösung nahe kommt. Die Vanadinsäure wirkt dementsprechend auf $Fe^{\cdot\cdot}$-, J'- und selbst auf Br'-Ionen oxydierend ein.

Eine wichtige von Rutter hervorgehobene Tatsache ist die Eigenschaft der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadiums, sich miteinander momentan ins Gleichgewicht zu setzen. Wird z. B. eine V^{III} zu einer V^{V}-Lösung hinzugefügt, so erscheint augenblicklich die blaue Farbe der dabei entstehenden vierwertigen Verbindung.

Katalytische Eigenschaften der Vanadinverbindungen. Es ist schon lange bekannt, daß die Vanadinsäure die Eigenschaft besitzt, manche Reaktionen zu beschleunigen, z. B. die Schwefelsäurebildung nach dem Kontaktverfahren, die Reaktionen $HBrO_3 + 6\,Hg$, $H_2O_2 + 2\,Hg$, die H_2O_2-Zerzetzung, und die Anilinschwarzbildung aus Anilinsalzen und Chloraten (s. S. 753). Einige dieser Vorgänge sind auch näher untersucht worden. Wir verdanken Rutter eine systematische Untersuchung über die katalytischen Wirkungen der verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadins. Er machte die Beobachtung, daß die Verbindungen dieses Elements Reduktions- und Oxydationsreaktionen bewirken, welche im allgemeinen mit großer Geschwindigkeit erfolgen. Doch hängt die Reaktionsgeschwindigkeit auch von der Natur der mit diesen Verbindungen reagierenden Stoffe ab. So kann z. B. V^{III} bald träger (mit $H_2S_2O_8$), bald rascher (mit $HClO_3$) als J' und $Fe^{\cdot\cdot}$ reduzierend wirken. Diese Eigenschaft der V-Verbindungen, mit Oxydations- und mit Reduktionsmitteln rasch zu reagieren, lieferte die Erklärung der bekannten Kontaktwirkungen der Vanadinsäure, und die durch die Theorie der Übertragungskatalyse vorausgesehenen katalytischen Einflüsse der V-Verbindungen wurden im großen und ganzen experimentell bestätigt.

Der Mechanismus dieser Übertragungskatalysen kann schematisch folgendermaßen dargestellt werden:

1. Oxydans + Vanadinverbindung (niedere Stufe) $\longrightarrow$ Oxydans (reduziert) + Vanadinverb. (höhere Stufe).

2. Vanadinverbind. (höhere Stufe) + Reduzens $\longrightarrow$ Vanadinverb. (niedere Stufe) + Reduzens (oxydiert).

Es ist ersichtlich, daß nur in solchen Fällen die katalytische Wirkung möglich sein wird, wo die Reaktion zwischen Vanadinverbindungen und

Oxydations- und Reduktionsmitteln rascher erfolgt, als die direkte Reaktion zwischen dem oxydierenden und dem reduzierenden Stoff. So wird z. B. die Reduktion von $HClO_3$ mit Hilfe von HJ, welche viel langsamer als die Reaktionen $V^{III} + HClO_3$ oder $V^{IV} + HClO_3$ erfolgt, von V^{III}- und V^{IV}-Salzen stark beschleunigt; während die Reaktionen $FeSO_4 + H_2S_2O_8$ und $HJ + H_2S_2O_8$, die schon für sich sehr schnell verlaufen, von V^{III} und V^{IV} kaum beeinflußt werden, weil $H_2S_2O_8$ von $V^{\cdots}$ langsam reduziert wird.

Ein typisches Beispiel von Übertragungskatalyse bildet die Beschleunigung der Reaktion $HJ + H_2O_2$ durch Vanadinverbindungen. Brode[105]) hatte schon früher gefunden, daß fünfwertiges Vanadium auf sie durch intermediäre Bildung von Pervanadinsäure stark einwirkt. V^{III}- und V^{IV}-Salze wirken ebenfalls beschleunigend, weil sie rasch von H_2O_2 oxydiert werden. Der Einfluß von V^{III} auf Lösungen, die 10 Mol KJ, 5 Mol H_2O_2 und 5 Mol H_2SO_4 im Liter enthielten, sei durch folgende der Rutterschen Arbeit entnommene Kurven veranschaulicht.

Die Ordinaten stellen die von 25 ccm der Lösung verbrauchten Kubikzentimeter 0,01 n Thiosulfat dar, die Abszissen die Reaktionszeiten

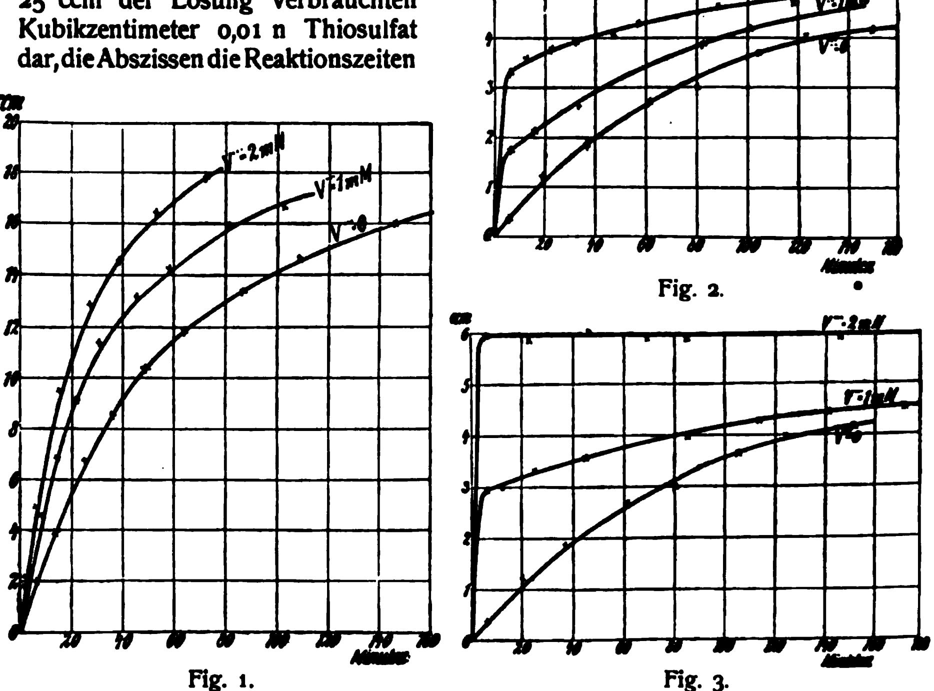


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

in Min. In derselben Weise wirken V^{IV}- und V^{V}-Verbindungen ein. Die Rutterschen Untersuchungen zeigten jedoch, daß der Mechanismus der von diesen Verbindungen erzeugten Katalysen nicht in allen Fällen dem erwähnten Schema folgt, indem dieselben Katalysatoren manchmal als Induktoren wirken. Eine Induktionskatalyse tritt ein z. B. bei der Reaktion:

Chromsäure	+ HJ	+ V^{III} resp. V^{IV}	$\longrightarrow$	Chromisalz + Jod + Vanadinsäure V^{V}.
(Aktor)	(Akzeptor)	(Induktor)		

Die nebenstehenden Kurven zeigen den Gang dieser Reaktion in einer Lösung, welche 1,67 Mol $K_2Cr_2O_7$, 20 Mol KJ und 12,5 Mol H_2SO_4 neben 0,1 oder 2 Mol

von V^{IV}- resp. V^{III}-Salzen im Liter enthielten, und lassen leicht erkennen, daß, während V^{III} bezw. V^{IV} zu V^{V} oxydiert wird, gleichzeitig eine gekoppelte Oxydation von HJ stattfindet. Es hat sich herausgestellt, daß die Induktion nach dem Schema:

$$CrO_3 + V^{III} \text{ (resp. } V^{IV}) \longrightarrow Cr_2O_5 + V^{V}, \quad Cr_2O_5 + J' \longrightarrow Cr_2O_3 + J$$

erfolgt. Die Wirkung der Vanadiumsalze besteht nämlich in der von ihnen hervorgerufenen primären Reduktion der Chromsäure zu der unbeständigen Säure $HCrO_3$.

Einen ähnlichen Mechanismus besitzt die von V^{III}- und V^{IV}-Salzen induzierte Katalyse der Reaktion $HClO_3 + HJ$ (oder $HBrO_3 + HBr$):

$$V^{IV} + HClO_3 \longrightarrow V^{V} + HClO_2,$$

$$HClO_2' + 5J' \longrightarrow {}^5/_2 J_2 + Cl', \quad V^{V} + J' \longleftarrow V^{IV} + {}^1/_2 J_2.$$

Die niedere Oxydationsstufe des Vanadins reduziert nämlich primär $HClO_3$ zu Chlordioxyd, welches rascher als $HClO_3$ auf J' einwirkt. Der Induktor V^{IV} wird fortwährend durch J' aus dem gebildeten V^{V} regeneriert. Die Katalyse der Reaktion $HClO_3 + J'$ durch Vanadinsalze wurde von Rutter zu einer einfachen jodometrischen Bestimmung der Chlorsäure vorgeschlagen.

Auch bei der Reaktion $HClO_3 + Fe^{\cdot\cdot}$, sowie bei der Anilinschwarzfabrikation ($C_6H_5NH_2$ + Chlorat) besteht die Vanadinkatalyse in einer induzierten Oxydation mit Regeneration des Induktors. Es gehören diese Katalysen zu der Klasse 1B der Luther-Schillowschen Klassifikation.

Die von Rutter beobachtete Erscheinung steht mit den oben erwähnten Tatsachen im Einklange, daß das Potential $Pt|KClO_3 + H_2SO_4$ durch Zusatz von etwas V^{III} um rund 0,4 Volt negativer wird, d. h. stärker oxydierend. Dieselbe induzierte Erhöhung des Oxydationspotentials beobachtet man nach der kathodischen Polarisierung der Pt-Elektrode bei Gegenwart von V^{V} in Chlorsäurelösung. $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Zusatz beschleunigt auch die elektrolytische Reduktion von $HClO_3$ bei gleichem Kathodenpotential. Es sei noch erwähnt, daß die katalytische Wirkung des Vanadiums im allgemeinen unabhängig von seiner Oxydationsstufe ist, weil sich zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen der Gleichgewichtszustand einstellt. Damit dies eintritt, muß aber mitunter eine gewisse Zeit vergehen. So verläuft die Reaktion $HClO_3 + HJ$ bei Gegenwart von Vanadat anfangs viel langsamer als bei Anwesenheit von V^{III} oder V^{IV}. In anderen Fällen tritt aber der katalytische Einfuß von V^{V} überhaupt nicht ($H_2CrO_4 + HJ$) oder nur in geringem Grade $HClO_3 + FeCl_2$ ein; während dagegen V^{III} und V^{IV} in der Regel gleich starke katalytische Wirkung besitzen.

Analytischer Nachweis des Vanadiums. Im Analysengang verhält sich das Vanadium wie das Wolfram; es wird nämlich weder durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung, noch durch überschüssiges Schwefelammonium in alkalischer Lösung gefällt. Vom H_2S werden aber vanadinhaltige Lösungen blau gefärbt, wie bei Anwesenheit von Molybdän, und die mit einem Überschuß von Schwefelammonium versetzten neutralen oder alkalischen Lösungen sind braunrot gefärbt. Aus diesen Lösungen wird aber durch schwaches Ansäuern braunes V_2S_5 ausgeschieden, welches in überschüssigen Alkalisulfiden mit roter Farbe löslich ist. Charakteristisch sind die Farbänderungen, welche durch Einwirkung von Zn, Cd, Al auf saure Vanadatlösungen infolge der Entstehung von Reduktionsprodukten stattfinden. Die Lösung färbt sich nacheinander blau, grün und violett. Ein sehr empfindliches Reagens zum

Nachweis von minimalen Mengen des Vanadiums ist das Wasserstoffsuperoxyd. Wird eine saure Vanadatlösung mit einigen Tropfen H_2O_2 geschüttelt, so färbt sich die Flüssigkeit rotbraun, und die Farbe wird von Äther nicht ausgezogen; Empfindlichkeit der Reaktion: $^1/_{84000}$ (Baresville[155]), Werther[156])).

Sehr empfindlich ist auch die von Matignon[93]) gefundene Farbenreaktion mit Pyrogallol und äthenolhaltigem Äther, welche eine rotbraune Färbung liefern. Auch die von Rhodankalium hervorgerufene blaue Färbung ist sehr empfindlich. Zum Nachweis des Vanadiums in Gesteinen können die Verfahren von Hillebrand[173b]), L'Hôte[90]) oder von Hundeshagen[99]) angewandt werden. Nach Hillebrand wird das im Mineral enthaltene Vanadium durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in Alkalivanadat überführt, und nach Entfernung der eventuell in der Lösung der Schmelze vorhandenen Elemente, welche den Nachweis des Vanadiums beeinträchtigen könnten, wie z. B. Mo, As usw., wird das Vanadium durch Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen.

L'Hôte dagegen erhitzt die mit Kohle geglühte Substanz in einem Chlorstrom, wodurch das Vanadin als $VOCl_3$ übergeht. — Nach Hundeshagen wird das Mineralpulver auf einer weißen Porzellanplatte in einige Tropfen konz. HCl hineingestreut. Jedes Körnchen des vanadiumhaltigen Erzsandes umkleidet sich mit einem lebhaft orangebraunen Hof, welcher sich verbreitet und dann vergeht.

Die Boraxperle ist in der Oxydationsflamme ungefärbt bei schwacher, und gelbgefärbt bei starker Sättigung; in der reduzierenden Flamme färbt sie sich grün.

Die qualitativen Reaktionen der einzelnen Oxydationsstufen des Elements sind bei der Besprechung der entsprechenden Verbindungen angegeben.

Ausführlichere Angaben über den Gegenstand findet man in den Werken von Rose, Classen, Treadwell, Fresenius.

Quantitative Bestimmung des Vanadiums. Gravimetrische Methoden. In allen Fällen wird das Vanadium als Alkalivanadat in Lösung gebracht, was bei der Analyse der meisten Vanadiummineralien durch Schmelzen mit Soda und Salpeter und Auslaugen der Schmelze erfolgt. Dadurch wird das Vanadium von den Schwermetallen getrennt. Aus den Lösungen der Alkalivanadate kann das Vanadium als eines der folgenden schwerlöslichen Vanadate ausgefällt werden:

1. Durch Ammoniumchlorid wird Ammoniummetavanadat niedergeschlagen (Berzelius[6]), v. Hauer[14b])). Die Fällung ist aber unvollständig (Holverscheit[163])).

2. Nach Rose kann das Vanadium als Mercurovanadat quantitativ aus der neutralen Lösung durch Mercuronitrat abgeschieden werden. Die Methode liefert gute Resultate (Radau[129]), Holverscheit[163])). In beiden erwähnten Fällen werden die Niederschläge geglüht, dadurch in V_2O_5 überführt und so gewogen.

3. Die Fällung als basisches Bleivanadat ist quantitativ, sie erfolgt auf Zusatz von Bleiacetat zur schwach essigsauren Lösung des Alkalivanadats. Aus der salpetersauren Lösung des Bleivanadats wird das Blei durch H_2SO_4 oder H_2S niedergeschlagen, und die durch Eindampfen der abfiltrierten Lösung erhaltene Vanadinsäure geglüht und als V_2O_5 gewogen (Roscoe[23b]), Holverscheit[163])).

4. Auch die Abscheidung als Bariumvanadat wurde empfohlen (Clas-

sen[166]), Rose[167]), Carnot[168])). Der Niederschlag besitzt aber wechselnde Zusammensetzung (Holverscheit[163])).

5. Über die Fällung als Mangan- oder Uranoxydvanadat siehe Carnot.[168])

Die von Norblad[120]) und Bettendorff[165]) vorgeschlagene Abscheidung des Sulfids hat sich als ganz unbrauchbar erwiesen.[164]) Andere gravimetrische Methoden wurden auch von Smith und Hibbs[86]), Truchot[169]) usw. vorgeschlagen.

Maßanalytische Methoden. Diese Verfahren, welche die vorigen an Genauigkeit und Bequemlichkeit übertreffen, bestehen im wesentlichen darin, daß die zu Vanadylsalzen in saurer Lösung reduzierten Vanadate durch Kaliumpermanganat auf rosa titriert werden, wobei V_2O_4 zu V_2O_5 oxydiert wird.

Die Reduktion der Vanadatlösungen kann durch H_2S[47]), Zn[47, 171]), SO_2[23, 115b, 128, 172]), Al ausgeführt werden. Auch die Reduktion mit Ferrosulfat in saurer Lösung wird zur Bestimmung verwandt.[112, 157]) Wird als Reduktionsmittel in saurer Lösung Oxal-, Wein- oder Zitronensäure (Browning[174]) angewandt, so erfolgt die Titration, nach Neutralisation mit Alkalicarbonat, durch arsenige Säure unter Zusatz einer gemessenen, überschüssigen Jodmenge.

Ferner kann man Vanadate mit starker Salzsäure und KBr kochen, das dabei entwickelte Brom macht aus KJ Jod frei, welches mit Thiosulfat titriert wird (Czudnowicz[47]), Gibbs[82]), Holverscheit[163])).

Kolorimetrische Methoden. Bei diesen Methoden, welche besonders zur Bestimmung von kleinen Vanadinmengen geeignet sind, wird die rote Färbung benutzt, welche durch Versetzen einer sauren Vanadatlösung mit H_2O_2 zustande kommt (Maillard[170])), sowie die durch Einwirkung von Vanadinsalzen auf Anilinsalze hervorgerufene Bildung von Anilinschwarz (Witz und Osmond[110])).

Quantitative Trennung des Vanadiums von anderen Elementen. Manche der oben geschilderten Methoden sind bei Anwesenheit von anderen Verbindungen, wie z. B. Molybdän-, Wolfram-, Phosphor- und Arsensäure, nicht brauchbar oder wenigstens nicht direkt anwendbar.

Wenn in Alkalivanadatlösungen Arsenate vorhanden sind, muß man vor der Bestimmung des V die mit H_2SO_4 angesäuerte und mit Hilfe von SO_2 reduzierte Lösung mit H_2S behandeln, um das Arsen als As_2S_3 abzuscheiden (Treadwell[164])). Andere Methoden zur Trennung des V von As sind von Gibbs[82]), Holverscheit[163]), Friedheim und Michaëlis[146]) angegeben worden. Auch das Molybdän muß aus der angesäuerten Vanadatlösung durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden[164]), doch beeinflußt es die jodometrische Bestimmung des V nicht.[163, 175]) Zur Bestimmung des Vanadins neben Wolfram sind von Rosenheim[182]), Friedheim[176]) und Rothenbach[183]) verschiedene Verfahren vorgeschlagen worden. Um die Vanadinsäure von der Phosphorsäure zu trennen, fällt man die Mercurosalze beider Säuren aus und wägt die Anhydride $V_2O_5 + P_2O_5$; diese werden in Form von Natriumsalzen gelöst und aus der angesäuerten und reduzierten Lösung fällt man die Phosphorsäure durch Ammonmolybdat. Das Gewicht des V_2O_5 wird als Differenz bestimmt.[164]) Andere Verfahren werden von Risdale[177]), Carnot[166]), Gibbs[82]) angegeben. Die Anwesenheit von anderen Elementen erfordert spezielle Bestimmungsverfahren; die entsprechenden Literaturangaben sind in der Monographie von Ephraim[21]) wiedergegeben.

Spezielle Methoden zur Bestimmung des Vanadiums in Eisenerzen und Gesteinen (Hillebrand[173b]), Treadwell[164])), sowie in Roheisen (Treadwell[164])) und Legierungen (Blair[178]), Arnold[179]), Nicolardot[180]), Campagne[181]) usw.) sind ausgearbeitet worden.

Ausführlicher sind die analytischen Methoden in Werken von Rose, Classen, Treadwell, Carnot beschrieben.

Die Verbindungen des zweiwertigen Vanadiums und das Vanadoion $V^{..}$.

Die VX_2-Verbindungen sind durch ein hohes Reduktionspotential charakterisiert. Daher waren bis vor kurzem nur einige Vertreter dieser Reihe bekannt, welche auf trockenem Wege durch Reduktion der höheren Verbindungen im Wasserstoffstrom dargestellt wurden. Die Gewinnung aus den wäßrigen Lösungen bietet in der Tat große Schwierigkeiten, da sie sich unter Wasserstoffentwicklung selbst auch in alkalischer Lösung oxydieren. Durch direkte Auflösung des Metalls können diese Verbindungen, im Gegensatz zu den Chromosalzen, nicht erhalten werden; sie entstehen durch energische Reduktion der entsprechenden höheren Verbindungen, und zwar am besten auf elektrochemischem Wege.

Die elektrolytische Reduktion der Vanadinsäure in schwefelsaurer Lösung an platiniertem Platin liefert nur das Sulfat des dreiwertigen Vanadiums und erst bei Anwendung von Kathoden aus glattem Platin erhält man Vanadosulfat Rutter.[72]) Die von Rutter als sehr vorteilhaft (wegen der größeren Überspannung) vorgeschlagene Anwendung von Quecksilber- oder von Bleiquecksilberkathoden, scheint nach Marino[72a]) nicht geradezu nötig zu sein.

Da das $V^{..}$-Ion in saurer Lösung Wasserzersetzung unter H_2-Entwicklung bewirkt und andererseits an glattem Platin die Vanadi- zu Vanadosalzen reduziert werden können, scheint dem Vorgange $V^{..} + \oplus \longrightarrow V^{...}$ ein positiveres Potential als dem $H + \oplus \longrightarrow H^{.}$ zu entsprechen. Der Wert ε_h beträgt schätzungsweise etwa +0,1 bis +0,2 Volt. Die Zersetzlichkeit der Vanadolösungen macht aber die direkte Messung dieses Reduktionspotentials sehr schwer, wenn nicht unmöglich. Es sind übrigens nur sehr wenige Salze bekannt, die es gestatten, über die Elektroaffinität des $V^{..}$ sichere Schlüsse zu ziehen.

Die Existenz der Doppelsulfate $VSO_4 \cdot Me_2SO_4 \cdot 6H_2O$ der Schönitreihe, sowie des komplexen Salzes $K_4V(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und die Löslichkeit des VCl_2 in Alkohol und Äther scheinen jedoch eine bedeutende Elektroaffinität des $V^{..}$-Ions auszuschließen. Auch die analytischen Reaktionen (Schwerlöslichkeit der OH'- und S''-Verbindung) führen zu demselben Schluß*).

Das Vanadoion $V^{..}$ scheint rein violett gefärbt zu sein, da solche Farbe den Lösungen des Chlorids und des Sulfats sowie einigen festen Salzen zukommt.

Die Vanadoverbindungen und deshalb das Vanadoion sind durch folgendes Verhalten gegen Reagenzien nach Untersuchungen von Piccini und Marino am Vanadosulfat bei Luftabschluß gekennzeichnet.

Ammoniak fällt einen braunen Niederschlag, welcher der Oxydation unterliegt.

---

*) Möglicherweise ist also die Entladung $V^{II} \longrightarrow V_{Metall}$ leichter als $V^{III} \longrightarrow V^{II}$. Dann sollten V^{II}-Verbindungen in Metall und V^{III}-Verbindungen von selbst übergehen (vgl. bei Ga. Bd. III, 1, 370).

NaOH liefert eine grauviolette Fällung, welche sich unter Wasserstoffentwicklung sofort zersetzt und in das Sesquioxyhydrat übergeht.

Natriumcarbonat gibt dieselbe Reaktion, der entstandene Niederschlag wandelt sich unter Abgabe von CO_2 und H_2 in $V(OH)_3$ um.

Schwefelnatrium ruft ebenfalls eine grauviolette Fällung hervor, die sofort hellgrün wird, indem sich H_2S und H_2 entwickeln.

Bei Behandlung der Lösung von VSO_4 mit KNO_3 und HCl entweicht Stickoxyd und die Lösung wird zuerst hellrot, dann dunkelrot, braunblau und hellgrün. Auch gegenüber den Sn-, Ag-, Au-, Pt-, Cu-Salzen zeigen Vanadosalzlösungen eine stark reduzierende Wirkung, indem die entsprechenden Metalle abgeschieden werden. Selbst Bromsilber wird von der sauren Vanadosalzlösung glatt reduziert. Die wäßrigen, namentlich die sauren Lösungen sind äußerst unbeständig, weil diese Salze sich unter Entladung von $H^{\cdot}$ oxydieren. Diese Wasserzersetzung wird stark von Platin und besonders von Platinschwarz beschleunigt. Aus der Luft absorbieren sie begierig Sauerstoff wie Pyrogallollösung. Organische Farbstoffe werden von diesen Lösungen entfärbt.

Zur Unterscheidung der Vanadosalze von den anderen Verbindungsformen des Vanadiums eignet sich am besten die Reaktion mit Kupfersulfat, aus welchem das metallische Kupfer quantitativ unter V^{III}-Bildung ausgeschieden wird (Marino[72a]). Dieselbe Reduktion erzeugen auch die Chromo- und die Uranosalze.[72]) Noch empfindlicher zum Nachweis von Spuren von Vanadosalzen ist die Ausscheidung des Silbers aus Ag_2SO_4, besonders bei Gegenwart eines Tropfens von $CuSO_4$ (Rutter[72])) oder durch Zusatz von $Fe^{\cdot\cdot}$ (Rutter). Diese Reaktion ist aber für die Vanadosalze nicht charakteristisch und wird auch von den $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Salzen hervorgerufen.

Vanadochlorid, VCl_2, ist beim Durchleiten eines Gemenges von H_2 und VCl_4 durch ein dunkelrot glühendes Glasrohr[23a]) oder durch Einwirkung von Chlor auf Vanadinsilicid VSi_2 (neben $SiCl_4$[37])) erhalten worden. Auf nassem Wege konnte das feste VCl_2 nicht gewonnen werden; durch elektrolytische Reduktion der VCl_3-Lösung nimmt aber die kathodische Flüssigkeit eine violette Farbe an unter Bildung von VCl_2, welches jedoch nicht abgeschieden werden kann, weil das Salz Wasserzersetzung bewirkt und sehr rasch unter H_2-Entwicklung in das Oxychlorid oder in VCl_3 übergeht.[36]) VCl_2 bildet hellapfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln von 3,23 spez. Gewicht bei 18° (Roscoe). Es kann im Wasserstoff- oder Kohlensäurestrom destilliert werden, erleidet aber dabei eine teilweise Zersetzung.

In der Hitze wird das Vanadochlorid vom Wasserstoff zu Metall reduziert und von NH_3-Gas in das Nitrid VN umgewandelt.

Das Salz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an feuchter Luft zu einer braunen Flüssigkeit. Es wird von C_2H_5OH mit blauer, von Äther mit grüngelber und von Wasser mit violetter Farbe gelöst. Die wäßrige Lösung wird beim Stehen grün, indem sich das Trichlorid unter Wasserstoffentwicklung bildet. Lackmustinktur und Indigolösung werden entfärbt.

Vanadosulfat, $VSO_4 \cdot 7H_2O$, dessen Lösung bereits von Roscoe (1867) durch Reduktion der schwefelsauren Lösung von Vanadinsäure mit Na-Amalgam, Zn, Cd usw. erhalten wurde, ist zuerst von Piccini[38]), später von Piccini und Marino[36]) in reiner Form dargestellt worden. Zur Gewinnung dieser Verbindung wird die blaue Lösung, welche durch Einwirkung von SO_2 auf den Brei von Vanadinsäureanhydrid mit Schwefelsäure entsteht, in abgetrenntem Kathodenraum mit einer Platinkathode und in einer CO_2-At-

mosphäre elektrolytisch reduziert. Diese Reduktion wird am besten mit Hg-Kathode und in CO_2-Atmosphäre unter starker Kühlung mit 110 Volt Spannung ausgeführt (Rutter[190]). Die reduzierte violettblaue Lösung setzt durch Einengen im Vakuum unter Luftabschluß rotviolette Kristalle ab, welche nach dem Trocknen in CO_2-Atmosphäre blauviolett werden. Sie gehören dem monoklinen System an und sind mit dem Melanterit $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ isomorph. An der Luft werden die Kristalle undurchsichtig, überziehen sich mit einer grünen Schicht und zerfließen endlich unter Oxydation. Auch in einer CO_2-Atmosphäre kann das Salz nicht unverändert aufbewahrt werden[36].

Das Vanadosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich; die reinviolette Lösung wird in Berührung mit den kleinsten Spuren Sauerstoff blauviolett, an der Luft sehr schnell schokoladenbraun, indem das Vanadosalz zu VX_3 oxydiert wird. Durch Einwirkung der Luft auf die saure Lösung entsteht die blaue Tetroxydverbindung. Auch bei der Abwesenheit von O_2 oxydieren sich diese Lösungen unter Wasserzersetzung; wird dabei aus den verdünnten Lösungen H_2 aus den konzentrierteren gleichzeitig auch H_2S entwickelt (Rutter[190]). Wie das Fe$^{\cdot\cdot}$- und Cr$^{\cdot\cdot}$-Sulfat besitzt das gelöste VSO_4 die Eigenschaft, Stickoxyd zu absorbieren. Aus Lösungen, welche Mischungen von Vanadosulfat mit anderen Sulfaten der Magnesiumreihe enthalten (Fe$^{\cdot\cdot}$-, Mg$^{\cdot\cdot}$-, Cr$^{\cdot\cdot}$-Sulfat), entstehen Mischkristalle $(VMg)SO_4 \cdot 7H_2O$, $(VFe)SO_4 \cdot 7H_2O$. Während die Form des letzteren Salzes monoklin ist, kann diejenige der Kristalle $(VMg)SO_4 \cdot 7H_2O$ entweder monoklin oder trimetrisch sein, je nachdem in der Lösung die Menge des monoklinen $VSO_4 \cdot 7H_2O$ oder des trimetrischen $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ überwiegt. Es wird dadurch der Isodimorphismus dieses Salzes, dessen monokline Form wie beim Ferrosulfat die beständigere ist, mit den übrigen Vitriolen sicher bewiesen. Das Vanadosulfat gehört also zu der Reihe der Sulfate vom Typus $M^{II}SO_4$ (Mg, Zn, Cd, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu), bei welchen die Identität der Valenzform die Ähnlichkeit der Verbindungen bedingt, auch wenn die Elemente zu den verschiedenen Gruppen gehören.[36])

Vanadinoxydul (Vanadyl), VO, entsteht durch Reduktion des Oxychlorids $VOCl_3$ bei der Einwirkung von Ammoniak[6]) oder von Wasserstoff und Kohle oder von Zink[19]) in der Hitze. Auch die Reduktion des Vanadinsäureanhydrids mittels Kalium liefert dieses Produkt.[6]) Es bildet ein schweres schwarzes Pulver, kann aber fast metallischen Glanz zeigen und leitet die Elektrizität. Dieses Oxyd, welches von Berzelius für metallisches Vanadium gehalten wurde, ist in Wasser unlöslich; entgegen den irrtümlichen Angaben in Dammers Handbuch und in Ephraims Monographie über Vanadin löst sich VO in verdünnten Säuren ohne (Roscoe[190])) Wasserstoffentwicklung zu einer lavendelblauen Lösung der entsprechenden Vanadosalze (mit etwas Vanadisalz). Das dem Oxyd entsprechende braune Hydrat, welches durch Alkali aus den Lösungen der Vanadosalze gefällt wird, konnte wegen seiner außerordentlich großen Oxydierbarkeit in reiner Form nicht erhalten werden.

Vanadosulfid, VS. Es wird durch Glühen des V_2S_3 im Wasserstoffstrom erhalten und bildet ein schwarzbraunes Pulver oder schwarze bronzeglänzende Blättchen. Die Dichte der ersteren beträgt 4,4, diejenige der zweiten 4,2. Es wird von den nichtoxydierenden Säuren nicht angegriffen. In kochender konz. Schwefelsäure und in Salpetersäure ist es aber löslich. Von Alkalilaugen wird es nicht gelöst. Durch Einwirkung von Alkalisulfiden entstehen rote Lösungen.[39])

Komplexsalze des zweiwertigen Vanadiums. Wie schon früher erwähnt, liefert das Vanadosulfat Doppelsalze $VSO_4 \cdot (Me)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ (Me bedeutet ein Alkalimetall), welche monokline violette Kristalle bilden und den anderen Doppelsulfaten vom Typus des Schönits ähnlich sind. Diese Verbindungen scheiden sich beim Einengen der gemischten Lösungen des Vanadosulfats und des betreffenden Alkalisulfats aus, wenn man dieselben Vorsichtsmaßregeln wie für die Darstellung des $VSO_4 \cdot 7H_2O$ befolgt. Die festen Salze sind an der Luft nicht beständig, obwohl nicht so leicht oxydierbar, wie das freie Vanadosulfat. Sie sind in Wasser weniger löslich als $VSO_4 \cdot 7H_2O$ und die Löslichkeit nimmt ab, wenn das Vanadosulfat mit den Sulfaten von K, NH_4, Rb, der angegebenen Reihenfolge nach, gebunden ist. Die Lösungen absorbieren begierig Sauerstoff, indem V^{II} zu V^{III} oxydiert wird. Die Lösung des Vanadorubidiumsulfats scheint die unbeständigste zu sein und oxydiert sich leicht unter Wasserzersetzung. Die wäßrigen Lösungen sind nicht violett wie diejenige des Vanadosulfats, sondern gelb bis braungelb, während die sauren Lösungen violette oder blauviolette Farben besitzen. Ob diese als komplexe Vanadiumanionen eine eigenartige Farbe haben, oder Hydrolyse hier mitspielt, ist aus diesen Angaben nicht sicher zu entscheiden. Es wurden folgende Doppelsulfate erhalten:

Ammoniumvanadosulfat, $VSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, rotviolette Kristalle;

Kaliumvanadosulfat, $VSO_4 \cdot (K)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, rotviolette (blasser gefärbte) Kristalle;

Rubidiumvanadosulfat, $VSO_4 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 6H_2O$, hellviolette Kristalle.

Eine andere Analogie zwischen der zweiwertigen Form des Vanadiums und denjenigen des Eisens, Kobalts und Chroms, bildet das Komplexsalz, welchem das Ferrocyankalium entspricht.

Vanadocyankalium, $K_4V(CN)_6 \cdot 3H_2O$[39a]) entsteht, wenn man eine Lösung von Vanadiacetat (welche man aus Vanadifluorid und Calciumacetat darstellen kann) zuerst so lange mit Kaliumamalgam reduziert, bis sie stark bleichend auf Lackmus wirkt, und darauf mit einer Lösung von Cyankalium in ausgekochtem Wasser vermischt. Aus der braunen Lösung werden durch Alkohol die braungelben prismatischen Kristalle des Salzes niedergeschlagen. Die ganze Operation wird unter Luftabschluß ausgeführt und Petersen hat zu dem Zweck einen besonderen Apparat beschrieben.

Die Kristalle sind in Wasser mit brauner Farbe leicht, in Äthylalkohol schwer löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Metallsalzlösungen Niederschläge von den folgenden Farben:

mit Ferrosalzen	braun
mit Cadmiumsalzen	grau
mit Kupfersalzen	reinweiß
mit Manganosalzen	lichtgelb
mit Cobaltsalzen	braun.

Silbersalze werden unter Ausfällung von schwarzem, metallischem Silber reduziert; aus $HgCl_2$ wird Kalomel gefällt. Das feuchte Salz wird in Berührung mit der Luft schnell dunkelblau, augenscheinlich wegen Bildung von Vanadicyankalium; durch weitere Oxydation verschwindet die Farbe wieder. Das Salz hat eine ähnliche Zusammensetzung wie die charakteristischen Verbindungen der Metalle der Eisengruppe: Ferro-, Mangano-, Cobaltocyankalium, so daß auch hier mit aller Wahrscheinlichkeit ein komplexes Ion $[V(CN)_6]''''$ anzunehmen ist.

Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums.

Da die Lösungen der VX_2-Verbindungen und selbst die festen Salze dieser Form sehr leicht in die höhere Oxydationsstufe VX_3 übergehen, so gelingt es auch leichter, diese dreiwertigen Verbindungen durch Reduktion der höheren Verbindungsformen zu erhalten. Zu diesem Zwecke werden die sauren Lösungen von V_2O_5 durch Magnesium oder elektrolytisch am besten an platiniertem Platin (Rutter[72, 190]) reduziert. Das $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion zeigt ebenfalls, obwohl in nicht so hohem Grade wie das $V^{\cdot\cdot}$-Ion, die Neigung zur Aufnahme von weiteren positiven Ladungen, was dadurch bewiesen wird, daß Lösungen von VCl_3 die Reaktionen $Ag^{\cdot} \longrightarrow Ag$, $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu^{\cdot}$, $Hg^{\cdot\cdot} \longrightarrow Hg^{\cdot}$ bewirken. Bei Anwendung von stärkeren V^{III}-Lösungen kann sogar Kupfer aus $CuSO_4$, unter gelindem Erwärmen abgeschieden werden (Rutter[190]). Silber kann dagegen auch von den verdünnten Lösungen dieser Salze aus Ag_2SO_4 reduziert werden; diese Reaktion erfolgt aber langsam und wird durch $Cu^{\cdot\cdot}$ oder $Fe^{\cdot\cdot}$ beschleunigt.[190]) Die Vanadisalze werden durch H_2CrO_4, $HClO_3$, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Br rasch, durch $H_2S_2O_8$ und J langsam oxydiert. Im Einklange mit diesem Reduktionsvermögen stehen die von Rutter gemessenen Reduktionspotentiale der V^{III}-Lösungen (S. 696).

Die Geschwindigkeit der von Vanadisalzen hervorgerufenen Reduktionsreaktionen erklärt die in manchen Fällen beobachtete katalytische Wirkung dieser Verbindungen (S. 697).

Das grüne $V^{\cdot\cdot\cdot}$-Ion scheint eine nicht sehr starke Elektroaffinität zu besitzen; dies ist aus manchen Eigenschaften seiner Salze zu schließen, obwohl direkte Messungen über seine Haftintensität sowie über die Dissoziationsverhältnisse der VX_3-Verbindungen nicht vorliegen. Die Salze haben aber eine so ausgesprochene Neigung zur Komplexbildung, daß die größte Anzahl der V^{III}-Verbindungen zu der Klasse der Komplexsalze gehören. Das Verhalten der wäßrigen Lösungen von VCl_3, VBr_3 und VF_3 zeigt, daß diese Salze, wenn auch nicht stark, hydrolytisch gespaltet sind. Die komplexen Verbindungen des Rhodanats und des Oxalats mit den entsprechenden Salzen von Alkalimetallen sind aber weitgehend in die freien Ionen gespalten, so daß $V^{\cdot\cdot\cdot}$ ein weniger schwaches Kation als $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ zu sein scheint. Damit stimmt auch die Unlöslichkeit von $V(OH)_3$ in Alkalihydraten im Gegensatz zu den Aluminium- und Chromsesquihydraten, welche einen stärker negativen Charakter besitzen, so daß sie als Säuren fungieren.

Das $V(OH)_3$, welches nicht imstande ist, Wasserstoffionen abzuspalten, scheint also dem Ferrihydrate nahe zu stehen und weicht von den entsprechenden Verbindungen des P, As, Sb, welche zu der andern Untergruppe gehören, vollkommen ab. In der fünften Nebengruppe der unpaaren Reihen nimmt aber der saure Charakter der Elemente mit der Zunahme des Atomgewichts ab, so daß das Wismutsesquioxydhydrat sich gegen Alkali wie $V(OH)_3$ verhält.

Besonders hervorzuheben sind die Ähnlichkeiten dieser Verbindungen mit anderen Elementen in dreiwertiger Form, welche zu anderen Gruppen gehören. Wie das Vanadosulfat sich den Sulfaten der Magnesiumreihe anschließt, so sind z. B. Doppelsulfate des $V_2(SO_4)_3$ bekannt, welche dem Typus der Alaune zugeschrieben werden müssen, das VF_3 bildet mit den Alkalifluoriden Verbindungen, die eine dem Kryolith ähnliche Zusammensetzung haben. Es scheint also, daß das dreiwertige Vanadium zum Aluminium in demselben Verhältnis steht wie das zweiwertige zum Magnesium. Andrerseits

stellen das Verhalten des Chlorids, die Existenz der Verbindung $K_3V(CN)_6$ und $K_3V(SCN)_6$ das V^{III} dem Fe^{III} und dem Cr^{III}, Mo^{III} usw. nahe. Die Vanadinhaloidsalze VX_3 kristallisieren mit 6 Mol Wasser wie eine ganze Reihe von Trihalogensalze anderer Metalle, wie Al, Nd, Pr, Sm, Gd, Y usw. Obwohl es nicht bekannt ist, wieweit die Lösungen der wenigen bekannten einfachen Salze VX_3 in Ionen gespalten sind, ist es doch wahrscheinlich, daß folgende Reaktionen dem $V^{\cdots}$-Ion zukommen.

Die Farbe ist grün.

Mit CN' entsteht ein blaugrüner Niederschlag, welcher in einem Überschusse als Komplex löslich ist. Das HPO_4''-Ion gibt eine hellgrüne, in HCl lösliche, das P_2O_7''''-Ion eine grüne, das $Fe(CN_6)''''$-Ion eine gelbgrüne und das OH'-Ion eine grüne, flockige Fällung. $(NH_4)_2S$ liefert einen grauen Niederschlag.

Vanadifluorid, $VF_3 \cdot 3H_2O$, entsteht durch Eindampfen der Lösung des $V(OH)_3$ in wäßriger Flußsäure. Es bildet würfelähnliche Rhomboeder, welche an der Luft verwittern und bei 100° 1 Mol H_2O, bei 130° alles Wasser unter Oxydation verlieren. Es ist leicht in Säuren löslich; die HF-haltige Lösung ist dunkelgrün. In wäßriger Lösung ist das Salz nicht beständig, da sich ein graugrünes basisches Salz abscheidet. Demnach ist VF_3 hydrolytisch gespalten. Alkohol erzeugt in der Lösung eine Fällung. Die Lösungen des Salzes wirken reduzierend, indem z. B. $Hg^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Salze in die entsprechenden Oxydulverbindungen umgewandelt werden und metallisches Silber aus $AgNO_3$ niedergeschlagen wird (s. o. S. 697 u. 706). Bemerkenswert ist die Bildung von grünen Niederschlägen, welche von den Chloriden des Ba, Sr, Ca, Mg hervorgerufen werden, weil diese Erscheinung darauf zu deuten scheint, daß in der Fluoridlösung komplexe Anionen vorhanden sind. Mit anderen Fluoriden bildet das VF_3 eine Reihe Doppelverbindungen, die w. u. beschrieben werden sollen.[41])

Vanadichlorid, VCl_3, entsteht aus dem Tetrachlorid VCl_4, welches sich langsamer bei gewöhnlicher Temperatur, schneller in der Nähe der Siedetemperatur nach der Gleichung $VCl_4 = VCl_3 + Cl$ zersetzt, wobei das feste VCl_3 zurückbleibt, oder neben VCl_2 beim Durchleiten von VCl_4 und Wasserstoff durch eine dunkelrotglühende Röhre. Es entsteht auch bei Einwirkung von gasförmigem HCl auf VSi_2 (Roscoe[23a])) oder durch Erhitzen von V_2S_3 im Chlorstrom. In letzterem Falle wird das Trichlorid von dem gleichzeitig entstandenen Chlorschwefel durch fraktionierte Destillation im CO_2-Strom getrennt (Halberstadt[42])). Es bildet glänzende pfirsichblütfarbene, tafelförmige Kristalle, welche dem violetten Chromchlorid sehr ähnlich aussehen. Spez. Gew. 3,00 bei 18°.

Es ist beim Erhitzen in H_2-Atmosphäre nicht flüchtig, wird aber zu VCl_2 und V reduziert; beim Erhitzen an der Luft geht es in $VOCl_3$ und V_2O_5 über.

Die wäßrige Lösung oxydiert sich an der Luft und liefert an der Anode bei der Elektrolyse ein braungrünes, dann ein schön rotes Produkt.[42])

Aus den Lösungen des Trichlorids, welche auch durch Auflösung des $V(OH)_3$ in HCl oder durch elektrolytische Reduktion der salzsauren Lösung des V_2O_5 an einer Platinkathode[43]) hergestellt werden können, kann sich das wasserfreie VCl_3, wie im Falle der Lösungen von $FeCl_3$, $CrCl_3$, $AlCl_3$ usw., nicht abscheiden, sondern man bekommt das Hexahydrat $VCl_3 \cdot 6H_2O$, welches große, grüne Prismen oder ein kristallinisches pistaziengrünes Pulver bildet, je nachdem das Salz durch Eindampfen im Vakuum (Locke und

Edwards[44])) oder durch Einleiten eines HCl-Stromes in der stark abgekühlten Lösung (Piccini und Brizzi[43])) gewonnen worden ist. Die Substanz ist an der Luft leicht zerfließlich und oxydierbar und sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich. Die wäßrige Lösung ist braungelb, wohl infolge hydrolytischer Spaltung, dann wird sie grün auf Zusatz von einigen Tropfen HCl. Sie hält sich unverändert in CO_2-Atmosphäre. Aus diesen Lösungen fällt $AgNO_3$ ein Gemisch von Silber und AgCl. Durch Thallosulfat wird das ganze Chlor niedergeschlagen, also ist dieses Chlorid in Wasser normal ionisiert, wie das entsprechende violette Chromchlorid, welches ebenfalls in Cr···-Ionen und in Cl′-Ionen dissoziiert ist. Das kryoskopische Verhalten entspricht starker Hydrolyse:

Wasserfreie Substanz in 100 T. Wasser in g	x Mol in 1 H_2O	Erniedrigung Δ	Erniedrigungskoeffizient g/1000 H_2O	$i = \frac{\Delta}{x \cdot 1{,}85}$
0,2987	0,0190	0,180°	0,603	5,1
0,4977	0,0316	0,280°	0,563	4,8
0,9887	0,0628	0,550°	0,556	4,7
2,2164	0,1407	1,225°	0,553	4,7
4,0967	0,262	2,425°	0,592	5,0

Marchetti fand für die grünen Lösungen von $CrCl_3$ die Koeffizienten (g/100 g H_2O) 0,2953—0,2759 und für die violetten die entsprechenden Werte 0,4116—0,4317.[43]) Es scheint also, daß die Lösungen des VCl_3 mehr hydrolytisch resp. elektrolytisch gespalten sind als diejenigen des $CrCl_3$. Wahrscheinlich ist die dem grünen Chromichlorid entsprechende Form nicht beständig. Von Steele[45]) wurde außerdem durch Kochen von VCl_4 mit Benzol das dunkelmalvenfarbige $VCl_3 \cdot 2C_6H_6$ erhalten, welches sehr leicht unter Abgabe des Benzols zersetzbar ist und sich in Äther mit blauer Farbe auflöst. Beim Verdunsten dieser Lösung scheiden sich blaue, sehr unbeständige Kristalle aus.

Vanadiumoxymonochlorid, VOCl, kann als basisches Vanadichlorid betrachtet werden und wurde von Roscoe[23]) in Form einer leichten flockigen Masse beim Durchleiten eines Gemisches von H_2 und $VOCl_3$ durch eine glühende Röhre erhalten. Es ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnter HNO_3 auf; jedenfalls ist dies auf der Überführung des VO·-Ions in V··· begründet.

Vanadibromid, VBr_3, entsteht durch Erhitzen von VN in einer CO_2- und Br_2-Atmosphäre oder bei Einwirkung von Br_2 auf eine Mischung von V_2O_3 und Kohle in der Glühhitze[23b]) als schwarzgraue amorphe Substanz, welche sehr unbeständig ist, schon bei gewöhnlicher Temperatur Brom abgibt und an der Luft bei gelindem Erhitzen in V_2O_3 und V_2O_5 übergeht. Die braune wäßrige Lösung verhält sich in jeder Beziehung analog derjenigen des VCl_3 [43, 44]), auch hinsichtlich der Fällung mit Tl·, und liefert das Hexahydrat $VBr_3 \cdot 6H_2O$, ein grünes hygroskopisches kristallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol löslich ist. Die leichtere Oxydierbarkeit von Br′ gegenüber Cl′ bedingt es wohl, daß die Lösung weniger haltbar ist. Sie scheidet einen braunen Stoff, vielleicht ein basisches Salz, ab.

Vanadijodid, $VJ_3 \cdot 6H_2O$, wurde von Piccini und Brizzi[43]) aus der elektrolytisch reduzierten Lösung des V_2O_5 in überschüssiger HJ durch Ein-

engen im Exsikkator bei tiefer Temperatur (etwa 0°) erhalten. Grüne, manchmal nadelförmige, zerfließliche, in Alkohol lösliche Kristalle. Die Lösung ist so leicht zersetzbar, daß selbst bei gewöhnlicher Temperatur und in Gegenwart von konzentriertem HJ das Hexahydrat nicht zu gewinnen ist. Das wasserfreie VJ_3 konnte durch Einwirkung des Jods auf VN oder auf V_2O_3 nicht erhalten werden, da die Affinität des Jods zu V zu gering ist.

Aus dem Vergleich der Eigenschaften der Halogen-Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums geht also hervor, daß die Zersetzbarkeit der festen Salze VX_3 mit der Abnahme der Elektroaffinität des negativen Bestandteils zunimmt.

Vanadihydroxyd, $V(OH)_3$, ist der grüne flockige Niederschlag, welcher sich bildet, wenn Ammoniak oder Alkalihydrate zu den wäßrigen Lösungen von VCl_3 zugesetzt werden. Es ist aber außerordentlich unbeständig, indem es sehr begierig Sauerstoff unter Umwandlung in eine braune Substanz anzieht.[43, 44])

Vanadiumtrioxyd, V_2O_3, bildet sich durch Reduktion des V_2O_5, welche 1. durch Einwirkung des Wasserstoffs auf glühendes phosphorfreies Pentoxyd[6, 19, 46, 47]) oder 2. durch Schmelzen im Kohlentiegel[6]) oder 3. beim Erhitzen mit überschüssigem KCN auf 1750°[48]) ausgeführt werden kann. 4. Die Einwirkung des Wasserstoffs auf die Dämpfe von $VOCl_3$ in der Glühhitze liefert dasselbe Produkt (Roscoe[19])). 5. Nach Ditte[49]) entsteht V_2O_3 auch beim Erhitzen von Ammoniumvanadat mit Ammoniumoxalat oder Schwefel.

Je nach der Darstellungsmethode bildet das Vanadinsesquioxyd ein schwarzes, halbmetallglänzendes Pulver (1.) vom spez. Gew. 4,72 bei 16° (Šafarik[46])) oder eine schwarze, graphitähnliche Masse (2.) oder schwarze, glänzende Kristalle (3.) oder endlich ein grünes Pulver (?) (4.).

Es ist im heftigsten Gebläsefeuer unschmelzbar und leitet die Elektrizität. Als Elektrode gegen Zn verhält es sich edler als Cu, Ag, Au und Pt.

An der Luft und bei gewöhnlicher Temperatur geht es langsam in das kristallinische blaue Tetroxyd über[19, 50]); in der Hitze dagegen verbrennt es heftig unter Bildung eines schwarzen Oxyds. In Berührung mit V_2O_3 färbt sich das Wasser grün, indem das Oxyd oxydiert wird. Es wird von HF zu VF_3 gelöst[41]), nach Šafarik[46]) soll es auch in Salzsäure löslich sein. Von den übrigen Säuren und von Alkalihydraten wird es aber weder in der Kälte noch in der Siedehitze aufgelöst, mit Ausnahme der Salpetersäure. Es wird beim Erhitzen in NH_3 zum Dinitrid, in N_2 zu VN, in Chlor zu $VOCl_3$ und in NO_2 zu V_2O_5 umgewandelt.

Vanadisulfid, V_2S_3, entsteht durch Erhitzen der Oxyde V_2O_3, V_2O_4 oder V_2O_5 im H_2S-Strom[6, 46]) oder am besten durch Einwirkung einer Mischung von CS_2-Dämpfen und CO_2 auf rotglühendes V_2O_5.[39]) Es bildet ein grauschwarzes, amorphes Pulver vom spez. Gew. 4,0 (Kay[39])), 4,70 bei 21° (Šafarik) oder schwarze graphitähnliche Blättchen vom spez. Gew. 3,7. V_2S_3 oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft und geht in SO_2 und V_2O_5 über. Es wird von Salzsäure kaum und von verdünnter H_2SO_4 selbst in der Wärme wenig angegriffen, von konz. H_2SO_4 schneller aufgelöst. Es ist in verdünnter HNO_3 löslich und wird von konzentrierter unter Feuererscheinung oxydiert.

Es ist in NH_3 und NaOH etwas löslich. Über die Einwirkung von Alkalisulfiden liegen untereinander widersprechende Angaben vor. Nach

Kay entstehen mit $(NH_4)_2S$ weinrote, mit $(NH_4)HS$ purpurne und mit (H_2S) violette Lösungen, während nach Kaufmann[28]) sowohl gelbes als farbloses Schwefelammonium wirkungslos wären. Der Unterschied ist wahrscheinlich dem verschiedenen Zustande der untersuchten Sulfide zuzuschreiben, obwohl dieselben nach derselben Methode dargestellt worden waren. Nach den Angaben von Kay scheint sich also V_2S_3 als Anhydrid einer Thiosäure verhalten zu können.

Vanadinitrid, VN, kann zu dieser Reihe gerechnet werden, weil es durch direkte Ersetzung des Sauerstoffs des V_2O_3 durch Stickstoff in der Hitze (Roscoe[19, 23a])) dargestellt werden kann, und weil aus ihm durch Natronkalk in der Hitze Ammoniak entwickelt wird. VN kann also als ein Ammoniak, in dem die drei H-Atome durch ein Atom V^{III} ersetzt sind, betrachtet werden. Es kann auch durch Erhitzen des metallischen Vanadiums oder des Calcinationsprodukts von Ammoniumvanadat im Stickstoffstrom oder endlich durch Einwirkung des Ammoniaks auf $VOCl_3$ erhalten werden. Graubraunes, teilweise metallglänzendes Pulver (Roscoe). Beim Erhitzen an der Luft wird es in V_2O_5 verwandelt.

Vanadisulfat, $V_2(SO_4)_3$, wurde von A. Stähler und Wirthwein[52]) aus dem Niederschlage, welcher durch Erhitzen der Lösung von $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$ in wenig mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser entsteht, erhalten. Die Umwandlung geschieht am besten durch Erhitzer. dieser Substanz auf 180° in CO_2-Atmosphäre, wobei der pulvrige Niederschlag eine rein gelbe Farbe annimmt. Die mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschene Substanz bildet ein mikrokristallinisches, gelbes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Äther und konzentrierter H_2SO_4 unlöslich ist. Es gibt mit HCl eine gelbbraune, mit kochendem verdünnten H_2SO_4 eine grüne Lösung, und geht durch Erhitzen an der Luft in V_2O_5 über. Das Verhalten dieses wasserfreien Sulfats erinnert an die entsprechenden Verbindungen der dreiwertigen Elemente Fe und Cr. Lösungen des Sesquisulfats wurden bereits von Roscoe durch Reduktion der schwefelsauren Lösung von V_2O_5 mit Magnesium, sowie durch Einwirkung eines Luftstromes auf die schwefelsaure Lösung des V_2O_5, welches vorher durch Zink oder elektrolytisch zu Vanadosulfat reduziert und neutralisiert war, erhalten. Das Vorhandensein einer Verbindung von V^{III} in der braunen oder angesäuerten grünen Lösung wurde durch Oxydation mit Permanganat festgestellt.[9]) Man kann eine schwefelsaure Lösung von Vanadinsäure glatt zu Vanadisulfat durch Elektrolyse unter Anwendung einer platinierten Platinkathode reduzieren (Rutter[72, 190])). Durch Versetzen dieses Salzes mit einem Überschusse von konzentrierter $KHCO_3$-Lösung erhält man eine dunkelbraune oder lackmußfarbige Lösung je nachdem dieselbe konzentriert oder verdünnt ist.[190])

Komplexsalze des dreiwertigen Vanadiums.

Obwohl nur wenige Untersuchungen über das Verhalten dieser Verbindungen in Lösung vorliegen, scheint es doch, daß sie zum größten Teil in die Komponenten gespalten sind, daß somit die Vanadisalze keine starke Neigung besitzen, als Neutralteil von Komplexionen zu fungieren.

Doppelverbindungen des Vanadifluorids. Die wichtigsten Untersuchungen über diese komplexen Verbindungen, welche auch als Fluorvanadite oder Fluorsalze des Fluoranhydrids VF_3 bezeichnet werden, sind

zuerst von Petersen[41]), später von Piccini und Giorgis[53]) ausgeführt worden.

Hierher gehören zwei Reihen von Doppelfluoriden: erstens die Verbindungen mit Alkalifluoriden MeF, V_2F_6; sie sind vom Typus $2VF_3 \cdot xMeF \cdot (6-x)H_2O$, wo x die Werte 2 bis 6 annehmen kann. Zweitens die Verbindungen mit den Fluoriden zweiwertiger Metalle $Me^{II}F_2$ von der Zusammensetzung $VF_3 \cdot Me^{II}F_2 \cdot 7H_2O$.

Die Doppelfluoride $V_2F_6 \cdot 6MeF$ oder $V_2F_6 \cdot (6-x)MeF \cdot xH_2O$ entstehen, wenn zu der Lösung von VF_3 die entsprechenden Fluoralkalien in konzentrierter Lösung zugesetzt werden. Sie bilden grüne Kristalle, welche meistens oktaedrischen Habitus zeigen. In festem Zustande wurden folgende Salze isoliert[41]):

$V_2F_6 \cdot 2NH_4F \cdot 4H_2O$. Lamellare, grüne Aggregate, die bei 100° das Kristallwasser verlieren; leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich.

$V_2F_6 \cdot 4NH_4F \cdot 2H_2O$. Smaragdgrüne, oktaedrische Kristalle, welche sich wie das vorige Salz verhalten.

$V_2F_6 \cdot 4KF \cdot 2H_2O$. Grünes Kristallpulver, kaum in HF-Lösung, wenig in Wasser, leicht in Säuren löslich. Es verliert erst bei 170° alles Kristallwasser unter Oxydation.

$V_2F_6 \cdot 5NaF \cdot H_2O$ verliert bei 100° das Kristallwasser und ist auch bei 170° nicht oxydierbar.

$V_2F_6 \cdot 6(NH_4)F$. Grüne, oktaedrische Kristalle, leicht in Wasser und in verdünnten Säuren, kaum in Alkohol und in Alkalifluoriden löslich.

Die Zusammensetzung der erwähnten Verbindungen zeigt, daß dem VF_3 eine nicht so ausgesprochene Neigung zukommt, ein beständiges komplexes Ion VF_6''' zu bilden, wie dem FeF_3 und AlF_3.

Es wurden von Petersen noch Doppelfluoride mit Chrom-, Mangan-, Eisen- und Aluminiumfluorid dargestellt.

Von den Salzen der zweiten Reihe vom Typus $VF_3 \cdot MeF_2 \cdot 7H_2O$, welche alle von Piccini und Giorgis[53]) dargestellt wurden, waren schon das Cobalt- und das Nickelsalz von Petersen[41]) erhalten worden. Zur Gewinnung dieser Verbindungen wird die Lösung des V_2O_5 in HF bei Gegenwart von MeF_2 elektrolytisch reduziert oder zu der Lösung des VF_3 diejenige des MeF_2 hinzugefügt. Die Doppelsalze scheiden sich beim Stehen oder Einengen der Lösungen in kristallinischer Form ab. Diese Salze sind ebenfalls grün gefärbt; sie lösen sich in Wasser schwerer als die vorigen.

$VF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$. Grüne, schwer in Wasser lösliche Kristallkrusten.

$VF_3 \cdot CdF_2 \cdot 7H_2O$ ist in kaltem Wasser wenig löslich. Die Lösung wird wie die des vorigen Salzes an der Luft leicht oxydiert.

$VF_3 \cdot CoF_2 \cdot 7H_2O$. Die Kristalle sind grün in feuchtem und braun in trockenem Zustande. Monokline Prismen, die das Kristallwasser bei 100° verlieren.

$VF_3 \cdot NiF_2 \cdot 7H_2O$. Grasgrüne Prismen, welche erst bei 200° alles Wasser abgeben.

Von Petersen wurde noch das Ferrosalz in apfelgrünen Kristallen dargestellt.

Bemerkenswert ist die von Piccini und Giorgis hervorgehobene Beziehung dieser Doppelsalze zu anderen Doppeloxyfluoriden des vier- und fünfwertigen Vanadiums. Sie fanden nämlich, daß die Zinksalze

$VOF \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$, $VOF_2 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ und $VF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$

nur deshalb isomorph sind, weil das verschieden zusammengesetzte Anhydrid dieselbe Anzahl von Atomen besitzt. Daß der Sauerstoff das Fluor isomorph ersetzen kann, wurde auch in anderen Fällen, wie z. B. bei den Molybdänoxyfluorverbindungen $MoO_2F_2 \cdot 2NH_4F$ und $MoOF_3 \cdot 2NH_4F$ schon von Mauro und Scacchi[54]) und bei den Fluoroxyvanadinverbindungen $VO_2F \cdot 3NH_4F$ und $VOF_2 \cdot 3NH_4F$ beobachtet.

Die anderen Haloidsalze des dreiwertigen Vanadiums zeigen viel geringere Neigung zur Bildung von komplexen Verbindungen, so daß nur ein Doppelchlorid, welches sich auf Zusatz von KCl zu VCl_3 in grünen Kristallen abscheidet und dem von Locke und Edwards[44]) die Formel $VCl_3 \cdot KCl$ zugeschrieben wurde, zu erwähnen ist.

Kaliumvanadicyanid, $K_3V(CN)_6$. Die schwache Elektroaffinität des CN'-Ions erklärt die Tatsache, daß die Lösungen der VX_3-Salze vom KCN gefällt werden und daß das wenig lösliche, noch nicht in reiner Form erhaltene Vanadicyanid sich leicht, wie andere Cyanide von Schwermetallen, im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung eines komplexen Kations auflöst, indem das $V(CN)_3$ die Rolle des Neutralteils spielt. Dieses Salz scheidet sich aus der in Eiswasser abgekühlten, mit Alkohol versetzten weinfarbenen Lösung ab, welche bei Zusatz einer konzentrierten KCN-Lösung von in wenig Wasser gelöstem VCl_3 entsteht (Locke und Edwards[44])). Es bildet kleine, rhombische Platten und ist in Wasser leicht und in Alkohol kaum löslich. Die wäßrige Lösung ist nicht beständig und wird bald trübe. Diese Erscheinung, sowie die Tatsache, daß durch Zusatz von Säuren die Lösung die grüne Farbe des V···-Ions annimmt, sind ein Kennzeichen für die geringe Stabilität des komplexen Kations VCy_6''', worin sich das Kaliumvanadicyanid von den entsprechenden K_3FeCy_6, K_3CrCy_6, K_3CoCy_6 unterscheidet.

Daß aber auch in diesem Falle ein eigentliches komplexes Salz vorliegt, geht leicht aus der roten Farbe der Lösung und aus folgenden Reaktionen, welche dem VCy_6''' zugeschrieben werden müssen, hervor.

Die Alkalilaugen scheiden in der Kälte aus der Lösung keinen Niederschlag aus. Die Schwermetallsalze liefern farbige Niederschläge. Auch in dieser komplexen Verbindung zeigt V^{III} das Bestreben, in eine höhere Oxydationsform überzugehen und deshalb werden Ag- und Hg-Salze von der Lösung des $K_3V(Cy)_6$ reduziert, eine Erscheinung, welche in dem Verhalten der Lösungen des Ferrocyanids ihr Analogon findet.

Komplexe Verbindungen des Vanadisulfocyanats. Wenn die Lösung des Vanadisulfats mit Rhodanbarium versetzt wird, so entsteht eine grüne Lösung des Vanadirhodanats, aus welcher das Salz in festem Zustande nicht erhalten werden kann. Es sind indessen einige Doppelsalze von $V(SCN)_3$ bekannt, welche nach dem Typus $V(SCN)_3 \cdot 3MeCNS \cdot 4H_2O$ zusammengesetzt sind analog den Rhodanaten der Elemente Fe, Al, Cr und Mo in der dreiwertigen Form. Von diesen Salzen ist nur das Kaliumchromirhodanid $K_3Cr(SCN)_6 \cdot 4H_2O$ stark komplex (Speranski[55])), die anderen aber sind weitgehend in ihre Bestandteile gespalten. Dies gilt auch für die Alkalivanadirhodanide, welche besonders dem $Mo(SCN)_6 \cdot K_3 \cdot 4H_2O$ nahe stehen. Daß diese Verbindungen des Vanadiums ein komplexes beständiges Ion nicht enthalten, geht aus der Tatsache hervor, daß die anfangs braunrot gefärbten wäßrigen Lösungen später die grüne Farbe des V···-Ions annehmen und daß Alkalihydrate aus diesen Lösungen $V(OH)_3$ niederschlagen. Das Vorhandensein

des Zersetzungsprodukts SCN' des komplexen Ions in den angesäuerten Lösungen wird auch durch die blutrote Färbung, welche auf Zusatz von Ferrisalzen entsteht, nachgewiesen. Diese Schlußfolgerungen wurden am besten durch die kryoskopischen Untersuchungen, deren Ergebnisse unten angegeben werden bestätigt.

Diese Verbindungen verlieren sehr leicht im Vakuum über H_2SO_4 ihr Kristallwasser, eine Erscheinung, die auch beim $Mo(SCN)_6K_3 \cdot 4H_2O$ beobachtet wurde. Zur Darstellung wird die Lösung des Vanadisulfats, zu welcher die Alkalirhodanide zugesetzt werden, eingedampft und aus dem erhaltenen Produkt werden die Doppelrhodanide mit Alkohol ausgezogen. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren aus Wasser. Diese Salze sind leicht in Wasser und in Alkohol, wenig in Äther löslich. Die braunrote Farbe der frisch dargestellten wäßrigen Lösungen, welche mit der Zeit in grün übergeht, erscheint wieder beim Erwärmen. $Cu^{\cdot\cdot}$-, $Hg_2^{\cdot\cdot}$-, $Pb^{\cdot\cdot}$- und $Ag^{\cdot}$-Salze erzeugen resp. eine schwarze, graue, weiße und rotbraune Fällung. Alkoholische und ätherische Lösungen sind grün gefärbt. Diese Verbindungen wurden von Cioci[56]) dargestellt und eingehend untersucht, nur das Kaliumsalz war schon von Locke und Edwards[44]) beschrieben worden.

$V(SCN)_3 \cdot 3KCNS \cdot 4H_2O$. Angehäufte, lebhaft rote Kristalle mit wechselnden Reflexen. In wasserfreiem Zustande okerartig. Folgende von Cioci ausgeführte Gefrierpunktsbestimmungen beweisen den weitgehenden Zerfall des 4-ionigen Komplexsalzes in 7 bis 10 Ionen pro Mol.

Wasserfreie Substanz in 100 Tl. Wasser in g	x Mol auf 1000 Tl. Wasser	Gefrierpunktserniedrigung Δ	$i = \frac{\Delta}{x \cdot 1{,}85}$
0,3270	0,00633	0,115°	9,8
0,4822	0,00933	0,160°	9,3
0,9014	0,0175	0,270°	8,3
1,6758	0,0324	0,490°	8,2
3,3320	0,0645	0,920°	7,7
3,4278	0,0664	0,940°	7,65

$V(SCN)_3 \cdot 3NaSCN \cdot 12H_2O$ kristallisiert mit $12H_2O$, wie das Natriumchromirhodanid und bildet große, granatrote Tafeln oder Blättchen, welche ein schönes Farbenspiel zeigen und sehr hygroskopisch sind. Es zeigt ebenfalls das kryoskopische Verhalten eines schwach komplexen Doppelsalzes (Cioci, l. c.).

Wasserfreies Salz in 100 Tl. Wasser in g	x Mol per 1000 g Wasser	Gefrierpunkterniedrigung Δ	$i = \frac{\Delta}{x \cdot 1{,}85}$
1,1141	0,0238	0,360	8,2
1,9686	0,0421	0,640	8,2
2,6501	0,0567	0,845	8,05
4,7656	0,102	1,460	7,7

$V(SCN)_3 \cdot 3(NH_4)SCN \cdot 4H_2O$. Angehäufte dunkelgrüne, fast schwarze Kristalle, die ein wechselndes Farbenspiel besitzen. Blutrot in gepulvertem Zustand. Folgende Tabelle zeigt, daß auch diese Verbindung weitgehend in ihre Komponenten gespalten ist.

Wasserfreies Salz in 100 Tl. Wasser in g	x Mol pro 1000 g Wasser	Gefrierpunkt-erniedrigung Δ	$i = \frac{\Delta}{x \cdot 1,85}$
0,4444	0,0098	0,180°	9,9
0,7290	0,0161	0,290°	9,7
1,1676	0,0258	0,455°	9,5
1,4519	0,0321	0,555°	9,35
2,0399	0,0450	0,755°	9,1

Komplexe Verbindungen des Vanadisulfats. Das Vanadisulfat gibt zwei Reihen von Doppelsalzen. Die eine vom Typus $V_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$ gehört zu den Alaunen und zeigt, daß das Vanadisulfat dasselbe Verhalten hat wie die Sulfate der Metalle der dritten Gruppe Al, Ga, In, Tl und der heterologen Elemente Fe^{III}, Cr^{III}, Ir^{III}, Rh^{III} usw. Die zweite Reihe unterscheidet sich von der vorigen nur durch den halb so großen Wassergehalt. Auch beim Aluminium und Eisen können Doppelsalze $Me_2^{III}(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4$ mit einer kleineren Anzahl von Kristallwasser-Molekülen als im Alauntypus vorkommen.

Vanadiumalaune (Piccini[57]). Zur Gewinnung dieser Doppelsalze wird die auf elektrolytischem Wege und bei Gegenwart der berechneten Mengen Alkalisulfat dargestellte Lösung des Vanadisulfats im Vakuum eingedunstet. Die Bedingungen, unter denen die elektrolytische Reduktion der Vanadat- oder der Vanadinsäurelösungen am besten ausgeführt werden soll, sind von Bültemann[58]) angegeben worden. Man elektrolysiert die schwefelsaure Vanadinlösung in einem durch eine Tonzelle vom Anodenraum getrennten Kathodenraum mit einer Bleikathode bei 0,05 Amp/cm². Unter diesen Umständen erfolgt die Reduktion quantitativ ohne Wasserstoffentwicklung. Vgl. auch Rutter.[72]) Die Alaune scheiden sich in regulären pentagonal-hemiëdrischen Kristallen ab, die grünlichviolett (Kaliumsalz) bis rubinrot (Cs-Salz) gefärbt sind. Die Kristallform und die in folgender Tabelle angegebenen Brechungsindices der Vanadinalaune wurden von Bartalini[57b]) bestimmt:

Vanadinalaune	Angewandtes optisches Prisma	Brechungsindex				
		rot	gelb	grün	blau	violett
Rb-Vanadinalaun	111 : $\bar{1}$11	1,4689		1,4758		1,4799
Cs- „	111 : $\bar{1}$11	1,4757	1,4780 Na-Licht	1,47807		1,4878
			1,4779			
	111 : 1$\bar{1}$1		1,4783			
Tl- „	111 : $\bar{1}$11	1,5070		1,5138		1,5219
	111 : $\bar{1}$00	1,5082		1,5143		1,5196
NH_4- „	111 : 1$\bar{1}$1	1,4737	1,4751 Na-Licht	1,4784	1,4839	1,4858
			1,4752			
K- „		1,4732	1,4769 Na-Licht		1,4820	1,4862
			1,4759			

Die Löslichkeit der Alaune $V_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 24H_2O$ im Wasser nimmt ab, wenn man an Stelle von Me der Reihe nach die Metalle Na, K, NH_4, Tl^I, Rb und Cs einsetzt. Von Piccini[57b]) wurden für die Löslichkeit der Vanadinalaune folgende angenäherte Werte erhalten:

Löslichkeit bei 10° in 100 Gew.-Tln.

Salze	Lösung	Wasser
Cs-Alaun	0,462	0,464
Rb „	2,50	2,56
K „	66,49	198,40
NH_4 „	28,45	39,76
Tl „	9,96	11,06

Das Natriumsalz schmilzt schon bei 9°, das Kaliumsalz bei 20°, das NH_4-Salz bei 50° in seinem Kristallwasser. Das letztere verwittert an der Luft, verliert über H_2SO_4 fast alles Kristallwasser und wird bei 230° ganz wasserfrei.

Die konz. Lösungen dieser Salze sind grün und werden beim Verdünnen braun bis gelb.

$V_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot 24H_2O$, oktaedrische Kristalle mit Würfelflächen.

$V_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$, durchsichtige, grünviolette Kristalle. Spez. Gew. 1,782 bei 4°.

$V_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, violette Kristalle. Spez. Gew. 1,687.

$V_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 24H_2O$, durchsichtig-bläulichviolette Kristalle. Spez. Gew. 1,915 bei 4°.

$V_2(SO_4)_3 \cdot Cs_2SO_4 \cdot 24H_2O$, rubinrote oder amethystfarbene, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser lösliche Kristalle. Spez. Gew. 2,033 bei 4°.

$V_2(SO_4)_3 \cdot Tl_2SO_4 \cdot 24H_2O$, stark rotviolette Kristalle. Spez. Gew. 2,342 bei 4°.

Von Bültemann[58]) wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß der Vanadinaluminiumalaun sowie diejenigen von Rb und Cs zwei verschiedenfarbige Modifikationen, eine blaue und eine rote, wie die Chromalaune, zeigen können. Er fand nämlich, daß sich aus stark sauren, grünen Lösungen blaue und aus den schwach sauren, braunen Lösungen granatrote Kristalle abscheiden. Die blaue Substanz liefert beim Auskristallisieren aus der wäßrigen Lösung die rote, während diese letztere in die blaue übergeht, wenn sie aus der sauren Lösung umkristallisiert wird.

Doppelsulfate des Typus $V_2(SO_4)_3 \cdot Me_2SO_4 \cdot 12H_2O$ (A. Stählen und H. Wirthwein[52])). Von diesen Salzen wurde auch die entsprechende Säure erhalten, welche mit der einfachsten Chromisulfatschwefelsäure von Recoura, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 24H_2O$, vergleichbar ist, obwohl die Vanadinverbindung sich in ihrem Kristallwassergehalt von der letzteren in derselben Weise unterscheidet, wie die entsprechenden Doppelsulfate von den Alaunen abweichen.

Vanadisulfatschwefelsäure, $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$. Die konzentrierte, stark schwefelsaure Lösung von Vanadisulfat, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf VCl_3 oder besser auf elektrolytischem Wege erhalten werden kann, läßt die Verbindung absitzen, welche durch Behandlung mit Eisessig von der überschüssigen Schwefelsäure befreit wird. Sie bildet, mit Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet, ein grünes, seidenglänzendes

Kristallmehl. Sie ist in Eisessig, Alkohol, Äther und 60prozentigem H_2SO_4 kaum, in Wasser und HCl allmählich mit grüner Farbe löslich. Beim vorsichtigen Erhitzen auf 180° geht sie in $V_2(SO_4)_3$ über.

Ammmoniumvanadisulfat, $Vd_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 12H_2O$, entsteht durch Kochen der Lösung von $V_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 12H_2O$ mit 2 Mol $(NH_4)_2SO_4$ bei Luftabschluß. Die sich abscheidende Substanz, welche durch Waschen mit H_2O-Alkohol und Äther gereinigt wird, bildet mikroskopische, in H_2O und H_2SO_4 unlösliche, in Salzsäure lösliche prachtvoll meergrüne Kristalle, welche sich durch Kochen mit konz. H_2SO_4 in das gelbe $V_2(SO_4)_3$ und $(NH_4)_2SO_4$ spalten und an der Luft beständig sind.

Rubidiumvanadisulfat, $V_2(SO_4)_3 \cdot Rb_2SO_4 \cdot 12H_2O$, entsteht und verhält sich wie das Ammoniumsalz.

Doppelsalze des Vanadioxalats (Piccini und Brizzi[43])). Diese Verbindungen besitzen analoge Zusammensetzung wie die Chromialkalioxalate $Me_3Cr(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$, kristallisieren wie die letzteren und sind wahrscheinlich mit diesen isomorph. Die Vanadiverbindungen $Me_3V(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ sind aber im Gegensatz zu jenen nur schwach komplex; denn ihr Oxalatgehalt wird aus Lösungen durch Ammoniak und Chlorcalcium rasch und vollständig gefällt. Es besteht also derselbe Unterschied, welcher bei den Doppelrhodaniden hervorgehoben wurde. Durch elektrolytische Reduktion einer Lösung von V_2O_5 in Oxalsäure entsteht eine braune Lösung, in der ein brauner Niederschlag suspendiert ist, welcher aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit Alkalioxalaten in Lösung geht. Dieselbe Lösung kann auch durch elektrolytische Reduktion der Lösung von V_2O_5 und Alkalioxalaten in Oxalsäure, mit einer Bleikathode erhalten werden (Bültemann[58])). Aus der smaragdgrünen Lösung scheiden sich durch Eindampfen im Vakuum die Doppelsalze in grünen monoklinen Kristallen ab. Sie sind in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich. Die festen Salze sind an der Luft beständig, während nach Bültemann die wäßrigen Lösungen viel schneller an der Luft oxydierbar sind als diejenigen der Sulfate. Sie verlieren bei 100° das Kristallwasser ohne zersetzt zu werden.

Es wurden zwei Salze, die ganz gleiches Verhalten zeigen, dargestellt: $V_2(C_2O_4)_3(NH_4)_3 \cdot 3H_2O$, grüne tafelförmige Kristalle, die, in gewissen Richtungen beobachtet, blaue Farbe zeigen, und $V_2(C_2O_4)_3K_3 \cdot 3H_2O$, schöne grüne monokline Kristalle.

Neben diesen Verbindungen des dreiwertigen Vanadiums werden in der Literatur noch Vanadicosalze von kompexen Säuren genannt, welche V_2O_3 enthalten sollen. So z. B. das Ammoniumvanadicophosphorwolframat $(NH_4)_2O \cdot V_2O_3 \cdot P_2O_5 \cdot WO_3 \cdot xH_2O$ von Smith und Exner[59]), das Ammoniumvanadicophosphorarsenwolframat $88(NH_4)_2O \cdot 12P_2O_5 \cdot 2As_2O_3 \cdot 59V_2O_3 \cdot 148WO_3 \cdot 484H_2O$ (!) und andere ähnlich komplizierte Verbindungen, die von Rogers[60]) beschrieben wurden. Abgesehen davon, daß diese komplizierten Substanzen sicherlich keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische sind, ist es nach Ephraim[61a]) äußerst unwahrscheinlich, daß in ihnen Vanadium in dreiwertiger Form enthalten ist.

Verbindungen des vierwertigen Vanadiums.

Bei dem Übergange von den drei- zu den vierwertigen Verbindungen des Vanadiums findet eine bedeutende Schwächung des basischen Charakters dieses Elements statt, indem gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen

Säure auftreten. Diese Verbindungen müssen also als die Übergangsform zu denjenigen des fünfwertigen Vanadiums, in welchen der saure Charakter stark entwickelt ist, betrachtet werden. Die Verbindungen von V^{IV} zeigen gewisse Analogien mit den Grenzverbindungen der C-Gruppe, deren Typus ja der gleiche ist und die ebenfalls amphoteren Charakter besitzen. Der nur sehr schwach basische Charakter des V^{IV} spricht sich darin aus, daß in keiner der salzartigen Verbindungen, in welchen V^{IV} die Rolle einer Basis spielt, selbst in solchen mit den stärksten Anionen, das selbständige $V^{\cdots\cdot}$-Ion nicht in merklichen Konzentrationen vorkommt. Je höher nämlich die Anzahl der in Betätigung tretenden Atomaffinitäten ist, desto geringer wird die Neigung des Atoms, dieselbe Anzahl von positiven Ladungen aufzunehmen.

Das Hydrat $V(OH)_4$ ist eine zu schwache Basis, um die vier Hydroxylgruppen durch vier Säurereste ersetzen zu können, es sind im allgemeinen nur zwei von ihnen durch Säurereste vertretbar, so daß fast alle Salze des vierwertigen Vanadiums das Vanadyl $VO^{\cdot\cdot}$, welches als das Anhydrid von $V(OH)_2^{\cdot\cdot}$ zu betrachten ist, oder seine Polymerisationsform, das Divanadyl $V_2O_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, enthalten. Die Bildung dieser komplexen Kationen wird durch die Theorie von Abegg und Bodländer leicht in der Weise erklärt, daß das vierwertige V-Atom, welches als selbständiges $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Kation nicht sehr existenzfähig ist, sich durch Anlagerung von einem Sauerstoffion, welches zwei Affinitäten absättigt, verstärkt und so die Existenz von wasserbeständigen Salzen der vierwertigen Form möglich macht.

Man kennt zwar VCl_4, in welchem die vier Affinitäten durch vier Chloratome gesättigt sind; die Verbindung entsteht aber nur auf trockenem Wege und wird in Berührung mit Wasser sofort hydrolytisch gespalten. Dabei entstehen sauerstoffhaltige Radikale, welche sich als komplexe Kationen verhalten, ähnlich wie $UO_2^{\cdot\cdot}$, $MoO_2^{\cdot\cdot}$, $ZrO^{\cdot\cdot}$, $BiO^{\cdot}$ usw. Auch beim vierwertigen Zinn enthalten die Salze die komplexen Kationen $SnOH^{\cdot\cdot\cdot}$, $Sn(OH)_2^{\cdot\cdot}$ und $Sn(OH)_3^{\cdot}$.

Der basische Charakter des vierwertigen Vanadiums scheint aber schwächer zu sein als der des benachbarten Titans und dessen Homologen Zr, Pb und Th.

Selbst das komplexe Kation $VO^{\cdot\cdot}$ besitzt keine große Elektroaffinität, weil selbst die Vanadylsalze mit den stärkeren Anionen Cl', F' und SO_4'' leicht komplexe Verbindungen geben.

Das vierwertige Vanadium bildet auch eine zweite Reihe von Verbindungen, bei welchen dieses Element in sauerstoffhaltigen Anionen enthalten ist. Es sind die Salze von Säuren, die sich von dem Anhydrid VO_2 ableiten und welche vanadinigsaure Salze oder Hypovanadite genannt werden. Sie sind hauptsächlich Derivate der komplexen Säure $H_2V_4O_9$, welche nach Koppel und Goldmann mit der Metawolfram- oder mit der Tetraborsäure zu vergleichen ist. Dieselbe Neigung des vierwertigen Vanadiums, komplexe Säureionen zu geben, treffen wir auch bei den Elementen der vierten Gruppe, welche ebenfalls das Bestreben besitzen, Anionen mit mehreren Atomen des Elements zu bilden (Titanate, Silicate usw.). Die Löslichkeitsverhältnisse und das Verhalten der Lösungen dieser Salze lassen keinen Zweifel über die Schwäche der Vanadigsäure, welche ein weiteres Analogon der Titan-, Zinn- und Bleisäure darstellt.

Die Lösungen der Hypovanadite sind viel leichter oxydierbar als diejenigen der Vanadylsalze, so daß dem Vanadylion und dem Vanadigsäureion zwei sehr verschiedene Oxydationspotentiale zugeschrieben werden müssen, was auf Verschiedenheiten der aktuellen $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Konzentrationen zurückzuführen ist.

Ihrer reduzierenden Eigenschaft wegen wurden diese Verbindungen auch zur Verwendung in photographischen Entwicklern vorgeschlagen.[107])

Verbindungen, in denen das vierwertige Vanadium basischen Charakter zeigt. Wie schon erwähnt, sind fast alle diese Verbindungen Salze des Vanadyls $VO^{\cdot\cdot}$ oder des Divanadyls $V_2O_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Sie entstehen durch schwache Reduktion (mit SO_2, N_2O_3, H_2S, HCl und CH_3OH, Zucker usw.) der Abkömmlinge des Vanadinsäureanhydrids oder durch schwache Oxydation der niederen Oxydationsstufen des Vanadiums mit Hilfe eines Luftstromes, oder endlich durch Einwirkung von Säuren auf das Oxyd VO_2 bezw. das Oxydhydrat. Die festen Salze sind braun, grün oder blau, ihre Lösungen sind blau gefärbt, so daß diese Farbe wahrscheinlich dem Vanadylion zugeschrieben werden muß. Durch Eindunsten dieser Lösungen können nur in einigen Fällen kristallisierte Produkte erhalten werden.

Das nicht starke Bestreben des Vanadylions, in die höhere Oxydationsstufe überzugehen, tritt in der größeren Beständigkeit seiner Lösungen gegen Oxydation hervor, sowie in der Existenz seiner Verbindung mit dem NO_3-Ion, welche bei den niederwertigen Ionen des Vanadiums nicht zu finden ist.*) Die größte Anzahl dieser Verbindungen gehört zu der Klasse der schwach komplexen Doppelsalze.

Aus vielen physiko-chemischen Messungen, die an Lösungen der V^{IV}-Verbindungen ausgeführt worden sind, konnte man wegen der komplizierten Zersetzungsprodukte keine sicheren Schlußfolgerung ziehen, so daß zahlenmäßige Angaben über die elektrolytische und hydrolytische Dissoziation sowie über das elektromotorische Verhalten und die anderen Eigenschaften des $VO^{\cdot\cdot}$ unbekannt sind.

Die Reaktionen, die für die Lösungen von Vanadylsalzen charakteristisch sind, können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

NH_3 gibt einen braunen in Wasser löslichen Niederschlag von vanadigsaurem Ammoniak, Alkalihydrate und Carbonate scheiden einen Niederschlag aus, welcher in einem Überschuß des Fällungsmittels löslich ist.

Auch das Sulfid (VS_2), welches vom Schwefelammonium gefällt wird, löst sich mit tiefer Purpurfarbe in einem Überschusse von Schwefelammonium.

Ferrocyankalium fällt einen gelben, in Säuren unlöslichen, an der Luft grün werdenden Niederschlag. Mit Ferricyankalium entsteht ein gelbgrüner, gallertartiger Niederschlag. Von Galläpfelaufguß werden schwarze Flocken des Gerbsäurevanadyls ausgefällt. Diese Reaktionen sind aber unsicher, weil die entstandenen Niederschläge sehr leicht veränderlich sind.

Vanadyldifluorid, $VOF_2(xH_2O?)$. Durch Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf VO_2 erhielt Berzelius[6]) eine blaue Lösung, welche beim Verdunsten einen mit grünlichen Kristallen versetzten sirupdicken Rückstand zurückläßt. Dieser Rückstand ist in Alkohol löslich, wird durch Fluorwasserstoff blau und bildet mit Alkalifluoriden in Wasser wenig, in Alkohol kaum lösliche Doppelsalze. Von Petersen[41]) wurden diese Angaben bestätigt und den prismatischen rautenförmigen Kristallen die erwähnte

*) Zur Oxydation dieser Salze sind starke Oxydationsmittel (H_2CrO_4, $HMnO_4$, H_2O_2) erforderlich, selbst J und Br sind wirkungslos. Diese Eigenschaften der Vanadylsalze wird auch durch das elektromotorische Verhalten ihrer Lösungen erklärt (S. 696). Die Salze üben im allgemeinen dieselben katalytischen Wirkungen wie die VIII-Verbindungen (S. 697).

Formel zugeschrieben, weil aus dem Salze Doppelfluoride des VOF_2 mit Metallfluoriden entstehen.

Dieselbe Verbindung in Form einer blauen, nicht kristallisierbaren Masse soll sich nach Guyard[62]) auch durch Erhitzen eines Gemisches von HF, Alkohol und Vanadinsäure bilden. Beim Glühen spaltet diese Masse HF ab und geht in das wasserfreie Fluorvanadium über. Diese Angaben von Guyard wurden aber von Petersen nicht bestätigt.

Vanadiumtetrachlorid, VCl_4, ist die einzige einfache Verbindung des vierwertigen Vanadiums, in der die vier Valenzen durch vier Säurereste gesättigt sind. Sie ist aber sehr unbeständig und zersetzt sich leicht freiwillig unter Abgabe von Chlor, während sie in Berührung mit Wasser sofort in $VOCl_2$ umgewandelt wird. Deshalb kann das VCl_4 nur auf trockenem Wege erhalten werden und seine Reinigung ist mit Schwierigkeiten verknüpft. Es kann erhalten werden durch Überleiten eines Gemisches von Oxychlorid $VOCl_3$ und Chlor über eine lange Schicht von rotglühender Zuckerkohle, oder durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Vanadium, auf VN (Roscoe[28a])) oder auf Silicide (Moissan und Holt[37])). In letzterem Falle entsteht gleichzeitig $SiCl_4$; bei den anderen Darstellungsmethoden enthält das Rohprodukt $VOCl_3$ und VCl_3 und muß von diesen durch fraktionierte Destillation und durch Kochen mit Chlor in CO_2-Atmosphäre befreit werden. Von Matignon und Bourion[81]) wurde als zweckmäßig ein Verfahren vorgeschlagen, nach welchem ein Gemisch von $VOCl_3$ und überschüssigem Schwefelchlorid durch eine dunkelrot glühende Röhre geleitet wird; dadurch soll die vollständige Chlorierung zu VCl_4 erreicht werden, welches letztere durch Destillation vom Schwefelchlorid getrennt wird. Nach Koppel, Goldmann und Kaufmann[63 u. 28]) empfiehlt sich am besten zur Darstellung des VCl_4 die Einwirkung eines langsamen Stromes von trockenem Chlor auf Rohvanadium (das Gemisch von Metall und VO, welches nach dem Goldschmidtschen Verfahren entsteht). Nur am Ende der Reaktion wird es von außen her schwach erhitzt. Bei der fraktionierten Destillation im trockenen Raume geht zuerst $VOCl_3$, dann ein Gemisch von $VOCl_3$ und VCl_4, endlich bei 150—154° das reine Vanadintetrachlorid über, welches bei nochmaligem Destillieren ganz rein bei 154° übergeht. Auch nach Roscoe[28a]) siedet die Verbindung bei 154° unter 760 mm Druck.

Der Schmelzpunkt liegt so tief, daß VCl_4 nur mit Hilfe flüssiger Luft zum Erstarren gebracht werden kann. Es bildet eine dicke, dunkelbraunrote Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht nach Roscoe 1,8584 bei 0° 1,8363 bei 8° und 1,8159 bei 30° beträgt.

Die Dampfdichtebestimmung ist mit Schwierigkeiten verknüpft, wegen der Zersetzung in VCl_3 und Cl_2, welche auch bei gewöhnlicher Temperatur langsam vor sich geht. Die Dampfdichte wurde trotzdem bei ca. 210° normal zu ca. 6,78 (ber. für VCl_4 6,68) gefunden. Die Zersetzung $VCl_4 \longrightarrow VCl_3 + Cl$ dürfte zu der Tatsache in Beziehung stehen, daß VCl_4 als Chlorüberträger beim Chlorieren des Benzols dienen kann. VCl_4 wird vom Wasser sofort in $VOCl_2$ übergeführt, mit Alkohol gibt es eine grüne, mit Äther eine tiefrote Lösung und ist in konz. rauchender Salzsäure, sowie in Chloroform und Eisessig ohne Farbänderung löslich. Es ist nicht gelungen, Doppelsalze von VCl_4 darzustellen (Kaufmann[28])). Ebenso konnte Roscoe durch weitere Einwirkung von Halogenen nicht die dem Phosphor entsprechende Pentaverbindung darstellen.

Vanadyldichlorid, $VOCl_2$, ist das Produkt der hydrolytischen Spaltung von VCl_4. Eine Lösung desselben kann durch Einwirkung von konz. HCl auf V_2O_5, unter Chlorentwickelung entstehen (Berzelius[6])), die Reduktion wird durch Zusatz von Alkohol, H_2S oder V_2O_3 vervollständigt (Guyard[62]), Crow[64])). Eine Lösung bildet sich aus VO_2 und Salzsäure (Berzelius[6])).

In reinem Zustand entsteht $VOCl_2$ beim Durchleiten einer Mischung von $VOCl_3$ und H_2 durch ein glühendes Glasrohr oder besser beim Erhitzen von $VOCl_3$ auf 400° im Bombenrohr mit Zink (Roscoe[23a])). Bei der erstgenannten Darstellungsmethode bildet sich auch VOCl neben metallglänzenden goldgelben Kristallen, welchen die Formel V_2O_2Cl zugeschrieben wurde, obwohl die Analysenzahlen von den berechneten Werten stark abweichen. (Šafařik-Roscoe). $VOCl_2$ bildet glänzende, grasgrüne, tafelförmige Kristalle, die an feuchter Luft zerfließen und vom Wasser zersetzt werden. Spezifisches Gewicht 2,88 (Roscoe[23a])). Die aus V_2O_5 in der oben erwähnten Weise erhaltenen Lösungen sind blau, diejenige von VO_2 in HCl dunkelbraun gefärbt.

Beim Eindunsten der Lösung von V_2O_5 in konz. HCl wurde auch das Hydrat $VOCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ oder $V_2O_2Cl_4 \cdot 5H_2O$ als blaue oder schwarze Flüssigkeit erhalten (Berzelius[6])), welche in H_2O und H_2SO_4 mit blauer, in Alkohol und konz. HCl mit brauner Farbe löslich ist. Beim Eintrocknen dieser Lösung bei 100° entsteht ein Rückstand, dessen blaue Lösung in verd. HCl auf Zusatz von Cobaltchlorid feuerfarben erscheint.[62]) Aus der Lösung von V_2O_5 in konz. HCl wurden durch Eindampfen im Vakuum auch grüne Kristalle erhalten, denen die Formel $V_2O_3Cl_2 \cdot 4\,H_2O$ (?) zugeschrieben wurde.[65]) Die Verbindung soll nur beim Arbeiten in größeren Mengen entstehen und wäre in Wasser mit grüner Farbe löslich.

Vanadyldibromid, $VOBr_2$, ist wahrscheinlich in der blauen, an der Luft grün werdenden Lösung von VO_2 in HBr enthalten. Es sollte aus dieser Lösung auf Zusatz von Alkohol gefällt werden (Berzelius[6])); nach Ditte aber entsteht auf diese Weise $V_2O_3Br \cdot HBr \cdot 7\,H_2O$. (?)

$VOBr_2$ wurde als braungelbes, ockerähnliches Pulver durch Erhitzen von $VOBr_3$ auf 180° erhalten (Roscoe[23b])). Es ist zerfließlich und in Wasser mit blauer Farbe löslich.

Jodverbindungen des vierwertigen Vanadiums sind nicht bekannt und ob das Oxyjodid in der blauen Lösung, welche Berzelius[6]) durch Behandeln von VO_2 mit HJ erhielt, enthalten ist, konnte nicht festgestellt werden. Ditte[65]) erhielt aus der Lösung von V_2O_5 in HJ (wobei unter Reduktion des V_2O_5 Jod frei wird) eine schwarze, kristallinische Substanz von der Zusammensetzung $2\,V_2O_3J \cdot 3\,HJ \cdot 20H_2O$, aus welcher unter Verlust von HJ und H_2O, $V_2O_3J \cdot HJ \cdot 8\,H_2O$ entstand (?). Je schwächer die Elektroaffinität des Halogens, desto geringer ist also die Beständigkeit der Halogenverbindungen des Vanadyls.

Vanadylcyanid ist wahrscheinlich die dunkelbraune, gallertartige Verbindung, welche Berzelius[6]) durch Einwirkung von HCN auf VO_2 unter Luftabschluß erhalten hat.

Von Berzelius wurde eine Reihe von Vanadylsalzen organischer Säuren, wie blaues Vanadylformiat, gelbliches Vanadylbenzoat, weißes Vanadylsuccinat, dunkelgrünes, kristallinisches Vanadylacetat, schwarzblaues Vanadylcitrat, schwarzes Vanadyltartrat usw. dargestellt, welche aber nicht näher untersucht wurden.

Vanadiumdioxyd, VO_2 (auch Vanadintetroxyd, vanadinige Säure oder Hypovanadinsäureanhydrid genannt), wurde aus V_2O_5 durch Erhitzen mit V_2O_3 (Berzelius[6]) oder durch Schmelzen mit Oxalsäure (Guyard[62]) oder durch Reduktion mit SO_2 (Ditte[49]) oder endlich durch Elektrolyse in geschmolzenem Zustande zwischen Platinelektroden (Buff und Wöhler[66]) erhalten. Es entsteht auch durch die langsame oxydierende Wirkung des Lichtes auf V_2O_3 (Roscoe[19]), ferner mit anderen Nebenprodukten beim Glühen des Ammonmetavanadats, oder durch Glühen von $V_2O_4 \cdot 4\,HCl \cdot 3\,H_2O$ in einem CO_2-Strom (Crow[64]).

Das Vanadindioxyd zeigt je nach der Darstellungsmethode ein verschiedenes Aussehen. Es kann entweder amorph, schwarz, erdig oder dunkelgrün oder kristallinisch sein. Bei der Elektrolyse des geschmolzenen Vanadinpentoxyds wird die Masse unter Gasentwickelung nach und nach teigig, nach Auskochen mit Natriumhydrat bleibt das Dioxyd als glänzendes, dunkles stahlfarbenes Kristallpulver zurück.

Durch freiwillige Oxydation von V_2O_3 entstehen dagegen kleine indigblaue Kristalle, und bei der Reduktion von V_2O_5 durch SO_2 nach Ditte dunkelblaue Nadeln. Das Vanadindioxyd ist auch bei der Erweichungstemperatur des Glases nicht schmelzbar. Es wird an der Luft langsam oxydiert, durch Einwirkung von HNO_3 oder durch Rösten geht es in V_2O_5 über. Es wird leicht von Säuren und Alkalien gelöst und bildet mit Alkalicarbonatlaugen braune, mit den Alkalibicarbonaten blaue Lösungen.

Ein Hydrat dieses Oxyds, welchem die Formel $2\,VO_2 \cdot 7\,H_2O$ zugeschrieben wurde, entsteht auf Zusatz von Na_2CO_3, in geringem Überschuß, zu der schwefelsauren Lösung des Dioxyds, in Form eines grauweißen Niederschlags, welcher, bei Luftabschluß gewaschen und getrocknet, eine graue oder schwarze Masse mit glasigem Bruche bildet. Es ist leicht oxydierbar und verliert beim Erhitzen auf 100° 4 Mol, im Vakuum das ganze Wasser. Das Hydrat ist in Säuren und Alkalien leicht löslich (Berzelius[6]), Crow[64]). Nach Czudnowicz[47]) werden dagegen die Lösungen von Vanadiumdioxydsalzen von Soda nicht gefällt, und nach Guyard[62]) besteht der so entstandene Niederschlag aus vanadigsaurem Natrium.

Vanadiumdisulfid, VS_2, oder **Vanadiumoxysulfid,** VOS (?), entsteht als brauner, schwarz werdender Niederschlag, wenn zu der purpurroten, mit überschüssigem Schwefelalkali versetzten Lösung eines Vanadylsalzes H_2SO_4 zugesetzt wird (Berzelius[6]), oder durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelammonium zu einer heißen sauren Lösung von VO_2 (Norblad). Es ist in Säuren kaum, in Alkalihydraten, Sulfiden und Carbonaten leichter löslich. Mit den Alkalisulfiden entstehen Sulfosalze, die Sulfovanadite ($Me^I_2S \cdot 2VS_2$ oder $Me^IS \cdot 2\,VOS$ (?)) Berzelius, welche ebenfalls durch Einwirkung von H_2S auf die Lösungen der Alkalivanadite oder durch Auflösen des VO_2 in Schwefelalkalien gebildet werden. Die Alkalisulfovanadite sind schwarz und ihre Lösungen purpurrot gefärbt. Die gelben Erdalkalisalze sind dagegen wenig löslich in Wasser.

Vanadylsulfit, $3\,VO_2 \cdot 2\,SO_2 \cdot 4{,}5\,H_2O$. Ein einfaches Salz des Vanadyls mit der schwefligen Säure ist nicht bekannt, und das saure Salz $H_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 \cdot 3{,}5\,H_2O$, welches als freie Säure der Vanadylsulfitreihe, $Me^I_2O \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2$ betrachtet wird, soll weiter unten beschrieben werden.

Vanadylsulfat, $VO \cdot SO_4$. Es kommt in zwei Modifikationen vor, einer unlöslichen und einer löslichen.

Zur Bildung des neutralen Vanadylsulfats ist es nach Koppel und Behrendt[68]) nötig, daß man auf ein Mol VO_2 weniger als 2 Mol H_2SO_4 einwirken läßt, und daß die Reduktion eines Mol V_2O_5 mit SO_2 bei Gegenwart von weniger als 3 Mol H_2SO_4 ausgeführt wird. Bei Anwendung von größeren Mengen H_2SO_4 entsteht das saure Sulfat $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4$, und da durch Einwirkung von Wasser auf das saure Sulfat das neutrale entsteht[64, 68]), scheint die Reaktion

$$2(VO \cdot SO_4 \cdot xH_2O) + H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,VOSO_4 \cdot H_2SO_4 + 2\,xH_2O$$

umkehrbar zu sein. Von den erwähnten Forschern wurde auch hervorgehoben, daß die Bildung der Vanadylsulfate durch die Reduktion der schwefelsauren Lösung von V_2O_5 nur bei mäßiger Verdünnung des H_2SO_4 stattfinden kann, weil die Reaktion $V_2O_5 + SO_2 = V_2O_4 + SO_3$ umkehrbar ist. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, daß jedes Vanadylsulfat bei Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 330° sich unter Bildung von V_2O_5 und SO_2 zersetzt.

Die unlösliche Form des neutralen $VO \cdot SO_4$ wird auch durch Erhitzen der Lösung des sauren Salzes, $2\,VOSO_4 \cdot H_2SO_4$, in konzentrierter H_2SO_4 auf 260°[68]), nicht aber bis zur Siedehitze, wie es von Gerland[69a]) angegeben wurde, erhalten. Bei 260° ist also das saure Sulfat nicht mehr beständig und wird in das neutrale verwandelt. Das unlösliche $VO.SO_4$ ist graugrün und bildet ein mikrokristallinisches Pulver, welches in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist. Es wird von verdünnten Alkalien leicht unter Bildung eines braunen Hydrats zersetzt. Wird aber diese Modifikation mit wenig Wasser auf 130° erhitzt, so geht sie in die lösliche Form über, welche durch Verdunsten des so gebildeten Sirups über Schwefelsäure erhalten werden kann (Gerland[69])). Dieselbe Form entsteht auch durch Eindampfen der Lösung des Hydrats $2(VOSO_4) \cdot 7\,H_2O$ zur Trockne (Crow[64])), oder derjenigen, welche beim Lösen von V_2O_5 in Schwefelsäure bei Gegenwart von Alkohol entsteht (Guyard[62])). Zuerst wurde das lösliche $VOSO_4$ von Berzelius[6]) durch Einengen der gesättigten Lösung von VO_2 in Schwefelsäure bei gelinder Wärme oder im Vakuum dargestellt.

Es bildet eine blaue, amorphe, durchscheinende Masse oder einen blauen Gummi. Es ist in Wasser löslich, seine Lösung wird an der Luft grün und läßt bei einer gewissen Konzentration das grüne Oxyd ausfallen, während die Füssigkeit blau wird. Unter Luftabschluß erhitzt, läßt das $VOSO_4$ das Bioxyd VO_2, an der Luft das Pentoxyd zurück. Auch in siedender Schwefelsäure wird das Sulfat zu V_2O_5 oxydiert. Von diesem Salze sind noch verschiedene Hydrate von Koppel und Behrendt[68]) erhalten worden, von denen nach diesen Forschern nur diejenigen mit $6^1/_2$, 5, $3^1/_2$ und $2^1/_2\,H_2O$ als chemische Individuen*), während die Hydrate mit 3,15 und $1\,H_2O$ als partielle Entwässerungsprodukte zu betrachten sind. Außerdem sind schon in der älteren Literatur die Hydrate $VOSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und $VO \cdot SO_4 \cdot 2\,H_2O$ beschrieben.

$VO \cdot SO_4 \cdot 7\,H_2O$ wurde von Crow[64]) durch Behandeln von $2(VOSO_4)$ $H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ oder des Rückstandes der Lösung von VO_2 in H_2SO_4 mit Alkohol erhalten. Hellblaues Pulver.

$VOSO_4 \cdot 6^1/_2\,H_2O$ entsteht durch Verdunsten der durch SO_2 reduzierten Lösung von 1 Mol V_2O_5 in weniger als 3 Mol H_2SO_4[68]) oder aus $VO \cdot SO_4 \cdot 3^1/_2\,H_2O$ beim Zerfließen an feuchter Luft.[69]) Es bildet dunkelblaue Prismen.

$VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ bleibt in dunkelblauen Kriställchen zurück, wenn man

*) Diese Formeln erweisen, daß die Salze zwei oder eine höhere gerade Zahl von V-Atomen pro Molekel enthalten.

2 $(VOSO_4)H_2SO_4 \cdot 5\,H_2O$ zerfließen läßt und die entstandene Mutterlauge weggießt.[64, 68])

$VOSO_4 \cdot 3^1/_2H_2O$ wurde durch Eindampfen der möglichst neutralen Lösung von $VOSO_4$ bei ca. 80° von Koppel und Behrendt erhalten. Ultramarinblaues mikrokristallinisches Pulver. Dasselbe Hydrat wurde auch von Gerland[69]) und von Crow[64]) nach anderen Methoden gewonnen.

$VOSO_4 \cdot 3\,H_2O$ haben Koppel und Behrendt aus dem vorigen beim Erhitzen auf 90° dargestellt. Dunkelblaue, kristallinische Masse.

$VOSO_4 \cdot 2^1/_2H_2O$ bildet sich durch Eindampfen eines wasserreicheren Hydrats bei 100° oder beim Eindampfen der Lösung des Sulfats auf dem Wasserbade. Hellblaue, mikroskopische Tafeln.[68]) Diese Angabe macht den Befund von Gerland zweifelhaft, nach welchem das Pentahydrat schon bei 100° langsam in $VOSO_4 \cdot 1^1/_2H_2O$ übergeht. Bei 150° gehen die vorigen Hydrate alle in schmutziggrünes $VOSO_4 \cdot H_2O$ über.[68])

Bei 260° entsteht aus den Hydraten des neutralen oder des sauren Sulfats das wasserfreie $VOSO_4$. Das Dihydrat $VOSO_4 \cdot 2H_2O$ konnte von Koppel und Behrendt nur nach den von Crow[64]) und Berzelius[6]) angegebenen Methoden durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf das saure Pentahydrat $2(VO \cdot SO_4)H_2SO_4 \cdot 5H_2O$ erhalten werden. Es kristallisiert in mikroskopischen lichtblauen rhombischen Tafeln. In 100 g Wasser werden 24,3 g Dihydrat bei 19° gelöst.

Leitfähigkeit des $VOSO_4 \cdot 2H_2O$ in Wasser (Koppel und Behrendt[68])).

v =	32	64	128	256	512
Λ =	103,3	123,8	145,8	172,8	235,1
	103,0	124,1	146,4	172,9	216,1

Hydrate des sauren Vanadylsulfats $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4$. Wie schon erwähnt, entsteht aus Lösungen, die mehr als 2 Mol H_2SO_4 pro Mol VO_2 enthalten, anstatt des neutralen, das Pentahydrat des sauren Sulfats $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 5H_2O$, welches sich aus der auf dem Wasserbade eingedampften Lösung absetzt. Bei höheren Temperaturen entstehen die weiter unten erwähnten wasserärmeren Hydrate.[68]) Dasselbe Hydrat wurde auch von Crow[64]) in ähnlicher Weise aus der mit SO_2 reduzierten schwefelsauren Lösung von V_2O_5 erhalten und bildet eine Kristallmasse, welche aus hellblauen kleinen Tafeln von etwa quadratischem Umriß besteht. Es ist leicht in Wasser, kaum in Alkohol und Äther löslich; es zerfließt an der Luft. Koppel und Behrendt[68]) haben für das molekulare Leitvermögen der wäßrigen Lösungen bei 25° folgende Werte erhalten:

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ =	61,98	64,01	78,24	85,40	97,08	108,74

Lösungen, welche in denselben Volumina Wasser 2 Mol $VOSO_4$ und 1 Mol H_2SO_4 enthielten, zeigten dasselbe Leitvermögen. $\Delta\Lambda_{1024-32} = 46{,}8$.

Das Trihydrat $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 3H_2O$[68, 69, 64]) entsteht, wenn man die Lösung von V_2O_5 in H_2SO_4 durch Oxalsäure oder durch H_2S reduziert und dann einengt. Die erhaltene Kristallrinde wird dann mit Wasser und Alkohol behandelt, oder der blaue Sirup mit konz. H_2SO_4 versetzt. Hellblaue, feine zerfließliche Nadeln, welche sich langsam in kaltem, rasch in warmem Wasser und kaum in Alkohol und Äther lösen. Durch Behandeln der sirupdicken Lösung dieses Hydrats mit starkem Alkohol wurde von Gerland[69]) eine blaue durchsichtige Masse erhalten, welcher die Formel $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 14H_2O$ zugeschrieben wurde. Es konnte aber weder von Crow noch von

Koppel und Behrendt wieder dargestellt werden. Trihydrat bildet sich auch durch Erhitzen des Pentahydrats auf 125°, während bei 150° das Dihydrat $2VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$[68, 69]), bei 135° das Halbhydrat $VOSO_4 \cdot H_2SO_4 \cdot 0{,}5H_2O$[68]) (welches sandig, grünblau ist und aus mikrokristallinischen viereckigen Tafeln besteht) und bei 200° $2(VO_2) \cdot 3SO_3 = 2VOSO_4 \cdot SO_3$, ein grünes sandiges, in Wasser schwer lösliches, aus mikroskopisch quadratischen Tafeln bestehendes Pulver, gebildet wird. Letzteres kann auch durch Erhitzen eines Gemisches von 5 g Vanadinsäure mit 20 cm^3 H_2SO_4 auf 190° erhalten werden.[68]) Die Verbindung $2VO_2 \cdot 3SO_3$ kann als das Anhydrid der Säure $2VO \cdot SO_4 \cdot H_2SO_4$ betrachtet werden, welche aber in freier Form nicht bekannt ist und welcher eine Reihe von Doppelsalzen $2VOSO_4 \cdot Me^{I}_2SO_4 \cdot xH_2O$ entspricht.

Vanadyldithionat, VOS_2O_6, entsteht, wenn die Lösung des Vanadylsulfats mit Bariumdithionat behandelt wird. Aus der vom $BaSO_4$ abfiltrierten Lösung scheiden sich beim Verdunsten Kristalle aus, die sich unter SO_2-Entwickelung zersetzen.[70])

Vanadylnitrat, $VO(NO_3)_2$[6, 69]), scheint auch nur in Lösung beständig zu sein und kann durch Einwirkung von Silber- oder Bariumnitrat auf Lösungen des Vanadylchlorids, bezw. des Sulfats erhalten werden. Nach Berzelius bildet sich das Salz auch durch Auflösen von VN, VO_2 und seinen Hydraten in HNO_3, während nach Guyard durch Einwirkung von HNO_3 auf VO_2 sofort V_2O_5 entsteht. In jedem Falle ist das $VO^{\cdot\cdot}$-Ion in Gegenwart von NO_3'-Ionen wegen der oxydierenden Kraft der letzteren und des Bestrebens von VO_2, in die höhere Oxydationsform überzugehen, unbeständig, so daß die blaue Lösung dieses Salzes beim Kochen oder Eindampfen Vanadinsäure bildet.

Von Berzelius wurden noch folgende Vanadylsalze, deren genaue Zusammensetzung nicht bekannt ist, dargestellt.

Vanadylphosphat. Kleine, blaue, zerfließliche Kristalle, welche aus der Lösung von V_2O_4 in überschüssiger Phosphorsäure durch Eindampfen bei 50° entstehen.

Vanadylarsenat wurde in analoger Weise in hellblauen Kristallen oder in Form einer gummiartigen Masse erhalten.

Vanadylborat, grauweißer Niederschlag, welcher sich auf Zusatz von Borax zu einer Lösung von Vanadylsulfat bildet.

Vanadylsilicat ähnlich dem vorigen und analog erhalten.

Vanadylsilicofluorid (Guyard).

Vanadylchromat, dunkelbrauner Firnis.

Vanadylmolybdat, purpurfarbene Lösung.

Vanadylwolframat, braune Masse.

Die **Vanadylvanadate** oder **Vanadicovanadate** werden auch als Salze des Vanadyls betrachtet und gehören deshalb hierher.

Sie entstehen durch teilweise Oxydation von VO_2 an der Luft oder durch Einwirkung von Vanaditen auf Vanadate oder durch partielle Reduktion von Vanadaten durch SO_2.

Wahrscheinlich sind als Vanadylvanadate das purpurfarbene, das grüne und das orangefarbene Oxyd, welches von Berzelius erhalten wurde, zu betrachten.[6]) Von bestimmter Zusammensetzung sind folgende zu erwähnen: Das grüne in H_2O mit grüner Farbe schwer lösliche $V_2O_4 \cdot 2V_2O_5$[6]) und sein Hydrat $V_2O_4 2V_2O_5 \cdot 8H_2O$[50, 71]), welches grüne Kristalle bildet.

Vanadylpyrovanadat, $V_2O_4 \cdot V_2O_5 = (VO)_2V_2O_7$ (Ditte[49])), glänzende

Nadeln oder dunkelblaue Kriställchen, oder schwarze mikroskopische Kristalle[83]) und das Hydrat $3(V_2O_4 \cdot V_2O_5) \cdot 8H_2O$.[71])

$3V_2O_4 \cdot V_2O_5$, glänzendes schwarzes Pulver[56]) und sein grünes Hydrat mit 8 Mol H_2O.[50]) Solche wasserfreie Verbindungen, welche Übergangsglieder zwischen V_2O_4 und V_2O_5 darstellen, sind die Anhydride von komplexen Vanadigvanadinsäuren, deren Salze die weiter unten beschriebenen Alkalivanadylvanadate sind.

Doppelsalze des vierwertigen Vanadiums.

Entsprechend einer Abnahme der Elektroaffinität mit wachsender Valenzzahl sind komplexe Verbindungen in der VX_4-Reihe viel zahlreicher als bei den V^{III}-Verbindungen. Es gibt sogar Salze, wie VBr_4, $VOSO_2$, VOC_2O_4, $VOCO_3$, welche nur als Bestandteile von Doppelsalzen vorkommen, während die einfachen Verbindungen in fester Form nicht bekannt und vielleicht auch nicht existenzfähig sind.

Über das physikalisch-chemische Verhalten dieser Doppelsalze liegen keine sicheren Angaben vor; nach den angestellten Versuchen scheinen diese Fragen nicht leicht aufzuklären zu sein, da in den Lösungen stets mehrere verschiedene Verbindungstypen und Spaltungsprodukte vorhanden sind.[68])

Komplexe Fluorverbindungen. Verbindungen des Typus der Kieselfluorwasserstoffsäure, welche bei anderen vierwertigen Elementen, wie Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium, vorkommen, scheinen beim Vanadium sehr instabil oder überhaupt nicht vorhanden zu sein. Das Vanadiumtetrafluorid ist selbst im komplexen Anion VF_6'' nicht beständig; es wird weitgehend hydrolytisch gespalten, auch wenn konzentrierte H_2F_2 anwesend ist, und es bildet sich das Oxyfluorid VOF_2, welches eine Reihe von Verbindungen des Typus $Me^I_2\,VOF_4 \cdot xH_2O$ oder $Me^{II} \cdot VOF_4 \cdot 7H_2O$ liefert. — In der Literatur wird zwar die Verbindung $2\,NH_4F \cdot VF_4$ erwähnt[61b]), diese Angabe scheint aber nach ausführlichen Untersuchungen von Piccini und Giorgis[53]) unrichtig zu sein. Alle übrigen komplexen Fluorverbindungen des vierwertigen Vanadiums leiten sich von dem Oxyfluorid VOF_2 ab und wurden deshalb als Fluoxyhypovanadate bezeichnet. — Unter zahlreichen Verbindungstypen sind $VOF_2 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$ und $VOF_2 \cdot Me^{II}F_2 \cdot 7H_2O$ die wichtigsten.

In anderen Fluoxyhypovanadaten ist $VOF_2 : MeF = 1:3;\ 3:7;\ 3:8$ und $4:7$. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Salze wurden von Baker[73]), Petersen[40, 41]) und besonders von Piccini und Giorgis[58, 74]) ausgeführt. Diese Arbeiten lieferten aber keine miteinander übereinstimmenden Resultate, wegen den ungenauen analytischen Methoden, welche von Baker angewandt wurden. Durch die Untersuchungen von Piccini und Giorgis wurden die älteren Ergebnisse richtig gestellt und ergänzt. Alle diese Verbindungen entstehen aus den mit den entsprechenden Metallfluoriden versetzten flußsauren Lösungen des Vanadylfluorids VOF_2, welche durch elektrolytische Reduktion des V_2O_5 in H_2F_2 oder durch Auflösen von VO_2 in HF dargestellt werden können. Es hängt von den angewandten Mengen der Komponenten ab, ob der eine oder andere Verbindungstypus entsteht.

Verbindungen des Typus $VOF_2 \cdot 2MeF \cdot xH_2O$.

$VOF_2 \cdot 2KF$[41, 58, 74]). Himmelblaue kristallinische Masse.

$VOF_2 \cdot 2NH_4F \cdot H_2O$ entsteht aus der Lösung von $VOF_2 \cdot 3NH_4F$ durch Zusatz von HF oder von VO_2 in HF.[53, 73]) Rein blaue, vierseitige Prismen, welche bei 97—98° alles Wasser abgeben.

Verbindungen des Typus $VOF_2 \cdot Me^{II}F_2 \cdot 7H_2O$ [53]. Nach Werner[117]) werden diese Salze den Doppelfluoriden $VF_5 \cdot Me^{II} \cdot 7H_2O$, $CoF_5Me^{II} \cdot 7H_2O$ $VF_3O_2 \cdot Me^{II} \cdot 7H_2O$ angereiht und dem koordinativ gesättigten Typus MA_6 zugeschrieben, indem nach ihm ein Mol Wasser dem Säureradikal zugehört.

So werden von ihm diesen Salzen die Formeln $[Me^{II}(OH_2)_6]\left[VO^{OH_2}_{F_4}\right]$ zugeschrieben.

$VOF_2 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ entsteht durch elektrolytische Reduktion der Lösung von ZnO und V_2O_5 in HF. Schönblaufarbige, durchsichtige, prismatische Kristalle. Über die merkwürdige Erscheinung des Isomorphismus dieser Kristalle mit denjenigen von $VF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ und $VO_2F \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ gilt das für $VF_3 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ S. 711, 712 Gesagte. Das Salz ist in Wasser löslich; die wäßrige Lösung zersetzt sich hydrolytisch, wenn nicht genügend freies HF vorhanden ist, das Anion VOF_4'' ist also wenig beständig. Das Salz verliert bei 100° 6 Mol H_2O.

$VOF_2 \cdot CdF_2 \cdot 7H_2O$ zeigt dieselben Eigenschaften wie das Zinksalz.

$VOF_2 \cdot CoF_2 . 7H_2O$ wurde in analoger Weise wie die Zn-Verbindung dargestellt. Prismatische, in durchfallendem Licht olivengrüne, in auffallendem violettgefärbte Kristalle, deren Pulver rosa gefärbt ist. Die flußsaure Lösung zeigt eine intensiv blaue Farbe, die rein wäßrige schlägt ins Rosa. Bei 160° verliert das Salz seinen ganzen Wassergehalt.

$VOF_2 \cdot NiF_2 \cdot 7H_2O$ entsteht wie das vorige Salz und bildet grüne, mit denen des Cobaltsalzes isomorphe Kristalle, deren Lösung in HF-haltigem Wasser himmelblau ist.

Fluoxyhypovanadate verschiedener Zusammensetzung.

$4VOF_2 \cdot 7NH_4F \cdot 5H_2O$ große, dunkelblaue Lamellen.

$3VOF_2 \cdot 7KF$ bildet sich, wenn zu der Lösung von VO_2 in H_2F_2 ein Überschuß an KF zugesetzt wird. Hellblauer kristallisierender Niederschlag; schwer in Wasser, leicht in verd. Säuren löslich (Petersen[41])).

$3VOF_2 \cdot 8NaF \cdot 2H_2O$ dem vorigen analog. Es verliert erst bei 170° einen Teil des Wassers.[41])

$VOF_2 \cdot 3NH_4F$ entsteht aus der Lösung des $VOF_2 \cdot 2NH_4F \cdot H_2O$ oder aus den reduzierten Lösungen von Ammonmetavanadat in H_2F_2 beim Zusatz von NH_4F.[41, 58]) Kleine, glänzende, blaufarbige, oktaedrische Kristalle. In Wasser löslich, in NH_4F-Lösung schwerlöslich.

Doppelsalze des $VOCl_2$. Versuche zur Darstellung von Verbindungen des VCl_4 mit anderen Chloriden waren erfolglos und haben nur zur Gewinnung eines grünen Vanadiumoxychloriddoppelsalzes geführt[63]), das schon früher von Goldmann[75]) erhalten worden war. Wird zu der salzsauren alkoholischen durch SO_2 reduzierten Lösung von V_2O_5 salzsaures Pyridin oder Chinolin zugesetzt, so entstehen zwei verschieden zusammengesetzte Doppelchloride, das grüne $VOCl_2 \cdot 4RHCl \cdot xH_2O$ und das blaue $VOCl_2 \cdot 2RHCl \cdot xH_2O$, wo R = Pyridin oder Chinolin ist. Die grünen Verbindungen entstehen bei Anwendung eines großen Überschusses von R · HCl und aus Lösungsmitteln mit geringer Dissoziationskraft wie C_2H_5OH, CH_3COOH, $C_2H_5OC_2H_5$; sobald aber das Dissoziationsvermögen des Alkohols durch Wasser erhöht wird, erhält man blaue Verbindungen. So sind die Lösungen von $VOCl_2$ oder VCl_4 in absol. C_2H_5OH oder CH_3COOH braun und grün nach Hinzufügen von R · HCl, werden auf Zusatz von Wasser hingegen blau. Die

grünen festen Salze werden ebenfalls blau durch Absorption von geringen Mengen Wasser.

Blaues Vanadylpyridinchlorid, $VOCl_2 \cdot 2C_5H_5N \cdot HCl \cdot 3H_2O$, bildet sich aus der mit C_5H_5NHCl versetzten alkoholisch-salzsauren Lösung des $VOCl_2$ beim Einengen über H_2SO_4. Es bildet nadlige, buschige Kristallaggregate von blauer Farbe, die in Alkohol und Wasser löslich und hygroskopisch sind.

Grünes Vanadylpyridinchlorid, $VOCl_2 \cdot 4C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, entsteht aus der mit gasförmigem HCl gesättigten Lösung von Pyridin und VCl_4 in absol. C_2H_5OH oder CH_3COOH, oder aus der Lösung von Pyridin und V_2O_5 in salzsaurem Alkohol bei Eiskühlung oder Einengen im Vakuum. Schöne grüne, an der Luft leicht zersetzliche Kristallnadeln, welche aus Wasser nicht umkristallisiert werden können.

Blaues Vanadyldichinoliniumchlorid, $VOCl_2 \cdot 2C_9H_7NHCl \cdot 4^1/_2H_2O$, wurde in analoger Weise wie das Pyridinsalz dargestellt und bildet graublaue verfilzte Nädelchen, die weniger als das Pyridinsalz in Wasser und Alkohol löslich sind.

$VOCl_2 \cdot PtCl_4 \cdot 10^1/_2H_2O$ bildet sich aus der Lösung von V_2O_5 u. H_2PtCl_6 in konz. HCl. Aus H_2PtCl_6-Lösung umkristallisiert, scheidet sich das Salz in großen pistazienfarbenen Tafeln ab, die in Wasser leichtlöslich, an der Luft zerfließlich sind.[76]) Das Salz ist vom Typus $M^{II}PtCl_6$, in dem $Me^{II} = (VO)^{II}$ zu setzen ist.

Doppelsalze des Vanadiumtetrabromids.[77]) $VBr_4 \cdot SbBr_3 \cdot 7H_2O$ wurde aus der bromhaltigen Lösung von $SbBr_3$ und V_2O_5 in konz. HBr durch Einengen über H_2SO_4 erhalten. Schwarze, flache, hygroskopische Prismen, in Salzsäure mit grüner Farbe, in Wasser unter Zersetzung löslich. Es ist bemerkenswert, daß, obwohl vom VCl_4 kein einziges Doppelsalz bekannt ist, ein solches vom VBr_4, welches in freiem Zustande auch nicht existenzfähig zu sein scheint, erhalten werden konnte.

Vom Oxybromid $VOBr_2$ ist wiederum kein Doppelsalz bekannt. Von Ditte[165]) wurde aber die Verbindung $V_2O_3Br \cdot HBr \cdot 7H_2O$ dargestellt; tiefgrüne, in Wasser lösliche Kristalle, welche ebenfalls den vierwertigen Verbindungen des Vanadiums zugeschrieben werden. Auf Zusatz von Ammoniak entsteht in der Tat Ammoniumvanadit $2(NH_4)_2O \cdot V_2O_4$

Komplexe mit Jodiden. Von demselben Verfasser wurde auch die analoge Jodverbindung $V_2O_3J \cdot HJ \cdot 8H_2O$ erhalten, welche sich gegen Ammoniak in derselben Weise verhält und sich aus $2V_2O_3J \cdot 3HJ \cdot 20H_2O$ unter HJ-verlust bildet, wie schon früher erwähnt wurde. VOJ_2 ist bekannt, doch keine Doppelsalze von ihm.

Vanadylcyanid ist nach Berzelius in KCN-Lösung löslich, wahrscheinlich unter Bildung von komplexen, noch nicht beschriebenen Verbindungen. Nur Werner[117]) führt S. 81 die Verbindung $K_2(VOCy_4) \cdot 5H_2O$ an.

Vanadylalkalirhodanide, $VO \cdot (CNS)_4 \cdot Me^I_2$. Ellram[78]) beobachtete, daß auf Zusatz von Rhodankalium zu einer Vanadinsäurelösung Blaufärbung eintritt. Das freie Vanadylrhodanid konnte nicht dargestellt werden, wohl aber seine K- und NH_4-Doppelsalze (Koppel und Goldmann[79])). Zu ihrer Darstellung wird die mit SO_2 reduzierte, konzentrierte Lösung von V_2O_5 in H_2SO_4 mit NH_3 oder KOH neutralisiert und mit den entsprechenden Rhodaniden versetzt. Durch Schütteln mit Äthylacetat entsteht eine Lösung der Doppelrhodanide, aus welcher sich beim Verdunsten in der Kälte das kristallinische Salz ausscheidet.

Ammoniumvanadylrhodanid $(NH_4)_2VO \cdot (CNS)_4 \cdot 5H_2O$. Rhombische Kristalle. Achsenverhältnisse: a:b:c = 0,991:1:0,607 komb. m (110), d (101). Sie zeigen deutlichen Dichroismus zwischen Indigoblau und tieferem Azurblau. Schmelzpunkt = ca. 58°. Löslich in H_2O, C_2H_5OH, $C_2H_5OC_2H_5$, CH_3COCH_3, $C_5H_{11}OH$ und $CH_3COOC_2H_5$.

Kaliumvanadylrhodanid, $K_2VO(CNS)_4 5H_2O$. Kristallisiert bisweilen in zentimeterlangen Prismen. Rhombisch, a:b:c = 0,9163:1:0,5469, komb. m (110), d (101), q (011), mit dem Ammoniumsalz isomorph und in denselben Lösungsmitteln löslich. Tiefblau. Auf Grund der Löslichkeit dieser Rhodanide in einem Gemisch von Amylalkohol und Äther ist eine Methode vorgeschlagen worden, um das Vanadium von den Alkalien und von Molybdän- und Wolframsäure zu trennen.[79]

Doppelsalze des Vanadyloxalats.[79] Trotz mannigfaltiger Versuche konnte das freie Vanadyloxalat nicht dargestellt werden, es wurde aber festgestellt, daß sich beim Sättigen einer Oxalsäurelösung mit V_2O_5 das Vanadyloxalat nach der Gleichung $V_2O_5 + 3C_2O_4H_2 = 2VOC_2O_4 + CO_2 + H_2O$ bildet. Es sind die beiden Typen der Formeln $Me^I_2VO(C_2O_4)_2 \cdot xH_2O$ und $Me^I_2(VO)_2(C_2O_4)_3 \cdot xH_2O$ bekannt.

$(NH_4)_2 \cdot C_2O_4 \cdot VO \cdot C_2O_4 \cdot 2H_2O$, das einzige bekannte Salz des ersten Typus, entsteht durch Einengen einer Lösung von 2 Mol Ammonmetavanadat mit 4 Mol Oxalsäure und $^1/_2$ Mol Ammonoxalat. Mehrere Millimeter lange, reinblaue Kristalle, luftbeständig, leicht in Wasser löslich und umkristallisierbar. Nach der Tatsache, daß $CaSO_4$-Lösung in der Kälte keinen Niederschlag erzeugt, muß das C_2O_4''-Ion weitgehend durch Komplexbildung beseitigt sein.

Die K- und Na-Salze vom zweiten Typus wurden aus Lösungen, welche ein Gemisch von 1 Mol V_2O_5 + 2 Mol $C_2O_4H_2$ + 2 Mol $Me^IHC_2O_4$ enthalten, beim Einengen erhalten. Das Ammoniumsalz entsteht am besten aus der Lösung von 2 Mol Ammonmetavanadat in 4 Mol Oxalsäure. Diese Lösung kann durch Impfung mit einem Kriställchen des Salzes zur Kristallisation gebracht werden, oder man läßt das Salz durch Eiskühlung des Öls, welches sich auf Zusatz von Aceton ausscheidet, kristallisieren.

$Na_2(VO)_2(C_2O_4)_3 \cdot 8^1/_2H_2O$, kleine, dunkelblaue, harte, kugelige, aus Nadeln bestehende Aggregate. Luftbeständig und umkristallisierbar.

$(NH_4)_2(VO)_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$, grünlichblaue, leicht in Wasser lösliche luftbeständige Kristalle.

$K_2(VO)_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$, reinblaue, luftbeständige Kristalle, welche in Wasser leichtlöslich und umkristallisierbar sind. Das komplexe Anion dieser Reihe ist wahrscheinlich recht beständig, da Calciumsalze erst in der Siedehitze einen Niederschlag hervorrufen. Nicht leicht erklärlich ist die Erscheinung, daß zur Oxydation dieser Salze eine etwas geringere Menge $KMnO_4$ (ca. 1—1,5 %) erforderlich ist als diejenige, welche sich für die Oxydation gleicher Mengen der Komponenten berechnen läßt.

Doppelsalze des Vanadylsulfits[80, 68] (Koppel und Behrendt). Es wurden zwei Reihen von Vanadylsulfiten dargestellt, die blauen $M_2^IO \cdot 2SO_2 \cdot 3VO_2 \cdot xH_2O = M^I_2VO \cdot (SO_3)_2 \cdot V_2O_4 \cdot xH_2O$ und die grünen $M_2^IO \cdot 2SO_2 \cdot VO_2 \cdot xH_2O = M^I_2 \cdot VO(SO_3)_2 \cdot xH_2O$. Diese Salze entstehen, wenn zu den mit SO_2 reduzierten Lösungen der entsprechenden Vanadate Metallsulfite zugesetzt werden. Es hängt von der Menge dieser letzteren ab, ob die eine oder die andere Verbindungsform entsteht. Wenn die Lösungen in der Wärme konzentriert werden, ist es unbedingt nötig, dauernd SO_2 einzuleiten, um die

Zersetzung und Oxydation der Sulfite zu vermeiden. Bei der Darstellung der grünen Salze wird am besten zu der reduzierten Lösung so viel Sulfit zugesetzt, daß der entstandene Niederschlag sich wieder auflöst. — Zur Bildung der blauen Salze sind dagegen die Mengen der Komponenten so abzumessen, daß die Lösung 1 Mol Alkalisulfit für jedes Mol $VO \cdot SO_3$ enthält. Die grüne Reihe unterscheidet sich von der blauen durch geringere Beständigkeit, da die grünen Salze in die blauen überzugehen geneigt sind. Die grünen Ammonium- und Natriumvanadylsulfite lösen sich in Wasser unter SO_2-Entwicklung auf, die blauen Salze dagegen nicht oder nur in der Wärme. Die beiden Ammoniumsalze und das grüne Kaliumsalz sind an der Luft beständig, während die übrigen Salze Zersetzung erleiden. Daß in diesen Salzen ein komplexes Anion des Vanadiums vorhanden ist, wird dadurch bestätigt, daß bei der Elektrolyse des blauen Natriumvanadylsulfits das Vanadium zur Anode wandert.

Diese Doppelsulfite finden ihr Analogon in den von Kohlschütter dargestellten Uranylsulfiten.

Blaue Salze. Typus: $Me^I_2O \cdot 3VO_2 . 2SO_3 \cdot xH_2O$. Diese Verbindungen können als Komplexsalze eines hypothetischen, basischen Vanadylsulfits $(VO_2)_2 \cdot VO(SO_3)$ oder als Salze der komplexen Säure $H_2[V_2O_4 \cdot VO \cdot (SO_3)_2]$ aufgefaßt werden. Ein Hydrat dieser Säure könnte möglicherweise die folgende Verbindung darstellen, obwohl dafür kein sicherer Beweis vorliegt.

Vanadylsulfit, $3VO_2 \cdot 2SO_2 \cdot 4^1/_2 H_2O = H_2[V_2O_4 \cdot VO \cdot (SO_3)_2] \cdot 3^1/_2 H_2O$. Diese Verbindung kann nicht direkt, wie die Doppelsalze, durch Einwirkung von SO_2 auf Vanadinsäure erhalten werden, weil das Produkt dieser Reaktion das in der älteren Literatur als vanadinsaures Vanadyl bezeichnete gemischte Oxyd bildet. Es wird dagegen beim Einleiten von SO_2 in die Lösung des Bariummetavanadats, aus welchen man das Ba als $BaSO_4$ abscheidet, erhalten. Es bildet ein mikrokristallinisches Pulver, welches aus tiefblauen, quadratischen Tafeln besteht und in Wasser löslich ist. An der Luft zersetzt es sich leicht unter SO_2-Verlust.

$Na_2O \cdot 3VO_2 \cdot 2SO_2 \cdot 3H_2O$, prismatische, mehrere Millimeter lange, blaue Kristalle. Es unterscheidet sich von den entsprechenden K- und NH_4-Salzen durch seine bedeutende Zersetzlichkeit. Es ist an der Luft nicht haltbar und seine wäßrige Lösung zersetzt sich in der Wärme unter SO_2-Entwicklung.

$K_2O \cdot 3VO_2 \cdot 2SO_2$, mikroskopische Tafeln von rhombischem Umriß; in Wasser scheinbar ohne Zersetzung löslich, es ist aber weniger löslich als das entsprechende Ammoniumsalz. An der Luft zersetzt es sich.

$(NH_4)_2O . 3VO_2 \cdot 2SO_2 . H_2O$ bildet mikroskopische, länglich-rechteckige, blaue Tafeln. An der Luft wochenlang beständig und in H_2O unzersetzbar löslich.

$ZnO \cdot 3VO_2 \cdot 2SO_2$ [68]) entsteht in analoger Weise wie die Alkalisalze. Rechteckige, dunkelblaue, mikroskopische Tafeln. In Wasser mit grüner Farbe löslich. Auf dieselbe Weise bildet sich auch das Magnesiumsalz, welches aber nicht analysiert wurde.

Grüne Salze. Typus: $Me_2SO_3 \cdot VO \cdot SO_3 \cdot xH_2O$.

$Na_2SO_3 \cdot VOSO_3 \cdot 5H_2O$ wird zweckmäßig in der Kälte dargestellt, weil es sowohl an der Luft wie in Lösungen sehr zersetzlich ist. Es bildet grüne, mikroskopische Tafeln.

$(NH_4)_2SO_3 \cdot VOSO_3 \cdot 2H_2O$. Mikroskopische, rechteckige Tafeln, welche ein grünes, kristallinisches Pulver bilden. Nicht umkristallisierbar, weil es sich in Lösung zersetzt.

$K_2SO_3 \cdot VOSO_3 \cdot 2H_2O$. Hellgrüne, mikroskopische, rechteckige Tafeln, in festem Zustande dauernd haltbar, nicht umkristallisierbar.

Doppelsalze des Vanadylsulfats. Die Bildung von blauen, kristallisierten Verbindungen aus der Lösung von $VOSO_4$ und K_2SO_4 wurde bereits von Berzelius[6]) beobachtet und von Guyard[62]) und Gerland[69]) bestätigt; es ist aber erst Koppel und Behrendt[68, 80]) gelungen, diese Verbindungen in reinem Zustande darzustellen. Auch von diesen Doppelsalzen sind zwei Typen bekannt: $M^I_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot xH_2O$ und $M^I_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot xH_2O$.

Doppelsulfate vom Typus $M^I_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot xH_2O$. Die entsprechende Säure, das saure Vanadylsulfat, $H_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$, ist bereits oben (S. 722) beschrieben. Die Salze entstehen, wenn die mit SO_2 reduzierten schwefelsauren Lösungen von Alkalimetavanadaten mit einem Überschuß (2 bis 3 Mol) des entsprechenden Alkalisulfats versetzt werden und das Ganze zuerst auf dem Wasserbade, sodann bei höherer Temperatur eingedampft wird. Die blauen kristallinischen Mischsalze, welche sich dabei abscheiden, werden mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Sie sind an trockener Luft beständig, an feuchter zerfließlich. Nach der Bestimmung des Leitvermögens folgt, daß $\Delta\Lambda_{1024-32}$ = ca. 400, also von derselben Größenordnung wie beim $H_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot 5H_2O$ (s. S. 723) ist.

$Na_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot 2^1/_2 H_2O$, mikroskopische, hellblaue Tafeln. Es ist aus Schwefelsäure bei 100° umkristallisierbar und geht bei 175° in das wasserfreie Salz $Na_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ über. Leitfähigkeit:

v		32	64	128	256	512	1024
Λ	I.	404,1	464,1	556,4	634,1	728,5	825,1
	II.	405,7	465,9	557,5	636,4	728,5	825,7

$\Delta\Lambda = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} \text{I. } 421{,}0 \\ \text{II. } 420{,}0 \end{cases}$

$(NH_4)_2SO_4 \cdot 2VOSO_4H_2O$. Hellblaue, mikroskopische Tafeln von quadratischem Umriß. Aus Schwefelsäure bei 100° umkristallisierbar. Langsam, aber reichlich in Wasser löslich. Bei 175° verliert das Salz das ganze Wasser. Leitfähigkeit:

v		32	64	128	256	512	1024
Λ =	I.	425,6	495,0	553,6	636,4	754,3	805,7
	II.	426,8	494,0	553,2	636,4	754,6	802,6

$\Delta\Lambda = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} \text{I. } 380{,}1 \\ \text{II. } 375{,}8 \end{cases}$

$K_2SO_4 \cdot 2VOSO_4$ ist seinem Aussehen und Verhalten nach dem Ammoniumsalz sehr ähnlich und leicht in Wasser löslich. Leitfähigkeit:

v		32	64	128	256	512	1024
Λ =	I.	557,1	622,8	715,7	786,4	859,6	923,6
	II.	556,1	622,8	715,7	786,4	859,6	926,1

$\Delta\Lambda = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} 366{,}5 \\ 370{,}0 \end{cases}$

Doppelsulfate vom Typus $M^I_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot xH_2O$. Diese Verbindungen müssen als Spaltungsprodukte der vorigen angesehen werden. Sie können aber weder durch Einwirkung von Alkohol, noch von Wasser auf die festen Salze $Me_2SO_4 \cdot 2VOSO_4 \cdot xH_2O$ und ebensowenig aus den mit Alkalisulfaten versetzten Lösungen der letzteren erhalten werden. Der einzige gangbare Weg zu ihrer Darstellung ist die Einwirkung von Alkohol auf konzentrierte,

möglichst neutrale Lösungen der Verbindungen des vorigen Typus. Das ausgefällte, tiefblaue, schwere Öl wird von der oberen Flüssigkeit abgetrennt und ca. 8 Tage lang mit täglich erneutem Alkohol geschüttelt, es geht dadurch in ein dunkelblaues Kristallpulver über, dessen Zusammensetzung der Formel $Me_2SO_4 . VOSO_4 \cdot xH_2O$ entspricht. Bei 175° gehen diese Salze in die entsprechenden wasserfreien Verbindungen über. Sie sind in Wasser sowie in einem Gemisch von C_2H_5OH und H_2SO_4 leichtlöslich und lassen sich weder aus Wasser noch aus Schwefelsäure umkristallisieren. Sie zeigen ein etwa halb so großes molekulares Leitvermögen als die vorigen und der Wert $\Delta\Lambda = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$ beträgt 220 — 150.

$Na_2SO_4 \cdot VOSO_4 \cdot 4H_2O$. Mikroskopische, längliche Tafeln oder Nadeln. Leitfähigkeit:

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ = I.	263,5	297,7	329,6	386,8	427,5	485,8
II.	263,8	298,0	327,5	386,8	426,9	485,5

$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} 222,3 \\ 221,7 \end{cases}$

$(NH_4)_2SO_4 \cdot VOSO_4 . 3,5H_2O$. Mikroskopische, dunkelblaue Nadeln. Leitfähigkeit:

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ = I.	226,9	258,8	297,6	340,9	389,8	444,4
II.	226,9	259,3	297,6	340,9	389,0	444,6

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} 218,5 \\ 217,7 \end{cases}$

$K_2SO_4 \cdot VOSO_2 \cdot 3H_2O$. Mikroskopische Nadeln oder lange schmale Tafeln. Leitfähigkeit:

v =	32	64	128	256	512	1024
Λ = I.	269,7	301,4	331,2	363,6	386,2	420,5
II.	270,2	301,8	331,6	363,6	384,9	422,5

$\Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = \begin{cases} 150,8 \\ 152,3 \end{cases}$

Ammoniumvanadylcarbonat, $7VO_2 \cdot 5CO_2 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 16H_2O$.[51, 63]) Freies Vanadylcarbonat konnte nicht erhalten werden, aber schon Berzelius hat hervorgehoben, daß Doppelalkalicarbonate existenzfähig zu sein scheinen. Die von Kaufmann dargestellte Verbindung kann als ein Doppelsalz eines basischen Vanadylcarbonats mit Ammoniumcarbonat aufgefaßt werden: $2VO \cdot CO_3 \cdot 5VO_2 \cdot 3(NH_4)_2CO_3 \cdot 16H_2O$. Daß in diesem Salze ein Teil des VO_2 als Säure fungiert, kann von vornherein nicht ausgeschlossen werden; nach dieser Hypothese würde dem Salze eine Formel wie etwa $2(NH_4)_2CO_3 \cdot 3VOCO_3 \cdot (NH_4)_2V_4O_9 \cdot 16H_2O$ zukommen, was auch mit der leichten Oxydierbarkeit seiner Lösung in Ammoncarbonat in gutem Einklang steht. Zur Feststellung der Konstitutionsformel dieser merkwürdigen Verbindung liegen aber keine hinreichenden Angaben vor. Sie wurde durch eine konz. Vanadiumammonsulfatlösung zu einer gesättigten Ammoncarbonatlösung erhalten. Beim Durchschütteln geht der entstandene Niederschlag unter CO_2-Entwicklung mit dunkelvioletter Farbe in Lösung. Aus der über H_2SO_4 verdunsteten Lösung scheiden sich gut ausgebildete, violette Kristalle der angegebenen Zusammensetzung ab. Sie sind in Wasser schwer, in Alkalien mit brauner, in Säuren mit blauer Farbe löslich. Das trockene Salz zersetzt sich langsam unter $(NH_4)_2CO_3$-Abspaltung.

Die Lösung ist leicht oxydierbar und zersetzt sich in der Wärme. Es wurde auch das Kaliumsalz in analoger Weise einmal erhalten. Die Darstellung dieses letzteren sowie die des Natriumsalzes bietet aber große Schwierigkeit wegen der außerordentlich großen Oxydierbarkeit ihrer Lösungen.

Zu den Doppelsalzen des Vanadyls sind vielleicht noch die Metallvanadylvanadate zu rechnen, welche von Brierley[50]) beschrieben wurden. Sie entstehen, wenn zu der heißen mit SO_2 reduzierten Lösung von V_2O_5 eine Alkalivanadatlösung zugesetzt wird. Die Salze werden aus den angesäuerten gekochten Lösungen durch Alkalisalze ausgesalzen.

$2Na_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 13H_2O$, schwarze, glänzende, aus hexagonalen Prismen bestehende Platten. Leicht in Wasser löslich. Sp. Gew. 1,327.

$2K_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot V_2O_5 \cdot 6H_2O$, feine, grünlichschwarze Kristalle. Sp. Gew. 1,389. Diese beiden Verbindungen scheinen aber der Zusammensetzung nach Derivate der vanadinigen Säure oder der Vanadigvanadinsäuren zu sein, was vielleicht auch für die folgenden der Fall ist.

$5K_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot H_2O$, dunkelpurpurne, metallglänzende Kristalle. Sp. Gew. 1,213.

$(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot 2V_2O_5 \cdot 14H_2O$, schwarzgrüne Kristalle.

$3(NH_4)_2O \cdot 2V_2O_4 \cdot 4V_2O_5 \cdot 6H_2O$. Purpurne, metallglänzende Plättchen. Sp. Gew. 1,335.

$(NH_4)_2O \cdot V_2O_4 \cdot 4V_2O_5$. Grüne Kristalle (Gibbs[82])).

Die folgenden Alkalivanadicovanadate entstehen beim Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit 10proz. Alkalicarbonat und etwa 2proz. Phosphorsäure unter Luftausschluß (Prandtl[152])). Sie besitzen die merkwürdige Eigenschaft, beim Schmelzen an der Luft so viel O_2 aufzunehmen, als zur Oxydation von V_2O_4 zu V_2O_5 nötig ist, und geben den aufgenommenen Sauerstoff beim Erkalten wieder ab. Dementsprechend beobachtete Hautefeuille[135b]) beim Erstarren geschmolzener Alkalivanadate oder der Schmelze von V_2O_5 mit Alkalicarbonaten O_2-Entwicklung. Mit der Bildung solcher Verbindungen dürfte auch die von Rammelsberg[83, 153]) beobachtete Bildung von schwarzen Kristallen in der Schmelze von V_2O_5 mit Li_2CO_3 zusammenhängen.

$Na_2O \cdot V_2O_4 \cdot 5V_2O_5$. Dunkelstahlblaue, glänzende, spröde, anscheinend rhombische Nadeln. Sie zeigen starken Pleochroismus und sind in dünnen Blättchen epidotgrün durchscheinend. In H_2O und konz. HNO_3 unlöslich.

$K_2O \cdot V_2O_4 \cdot 8V_2O_5$ sieht dem Na-Salze ähnlich aus und besitzt analoge Eigenschaften. Es wurden auch die entsprechenden Ag- und Li-Salze erhalten, aber nicht näher untersucht.

Es seien noch die Untersuchungen von Howaldt[71]) erwähnt, welcher durch Einwirkung von Vanadylsalzen auf die NH_4- und K-Metavanadate keine einfache Verbindung darzustellen vermochte.

Diese Salze lassen sich auch als Derivate von Vanadigvanadinsäuren auffassen. Diese Frage sollte aber experimentell untersucht werden.

Vanadite oder **Hypovanadate.***) Wird die Lösung eines Vanadylsalzes mit überschüssigen Alkalilaugen in der Hitze versetzt, so entsteht eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten unter Luftabschluß die Alkalisalze der Vanadinigsäure in kristallinischer Form absitzen läßt. Diese Tatsache, welche bereits von Berzelius[6]) und von Crow[64]) beobachtet wurde, zeigt, daß das zuerst entstandene Vanadindioxydhydrat, wie andere Hydrate von vierwertigen

*) Verbindungen, in welchen das VO_2 als saures Anhydrid fungiert.

Elementen (Si, Sn, Ge, Ti), seinem amphoteren Charakter gemäß bei Gegenwart von überschüssigen OH'-Ionen imstande ist, Wasserstoffionen aus seinen Hydroxylen abzuspalten. Das Vanadiumtetrahydrat oder das Vanadylhydrat sind aber so schwache Säuren, daß eine Kondensation mehrerer Moleküle erforderlich ist, um die Bildung von beständigen sauerstoffhaltigen Vanadium-Anionen zu ermöglichen. In der Tat sind, wie Koppel und Behrendt[80]) und Koppel und Goldmann[79]) hervorgehoben haben, alle bisher bekannten Vanadite als Salze der Tetravanadinigsäure $H_2V_4O_9$, welche der Metawolfram- und Tetraborsäure analog ist, zu betrachten. Die Umwandlung des Vanadylions erfolgt also gleichzeitig mit der Anlagerung von 3 Mol VO_2 $VO^{\cdot\cdot}(OH)_2' + 3VO_2 \longrightarrow (V_4O_9)'' + 2H^{\cdot}$ oder unter Abspaltung von Wasser $4VO^{\cdot\cdot}(OH)_2' \longrightarrow (V_4O_9)'' + 2H^{\cdot} + 3H_2O$. Daß VO_2 einen sehr schwach sauren Charakter besitzt, geht auch daraus hervor, daß selbst von den Salzen des kondensierten Anions V_4O_9'' nur die der Alkalien löslich sind. Auch das Verhalten gegen Säuren, welche die Vanadite in Vanadylsalze nach der Gleichung $(V_4O_9)'' + 10H^{\cdot} \longrightarrow 4VO^{\cdot\cdot} + 5H_2O$ überführen, spricht dafür. Die direkte Bestimmung der Dissoziationsverhältnisse dieser Salze durch physikalische Messungen konnten leider wegen der außerordentlich großen Oxydierbarkeit ihrer Lösungen nicht ausgeführt werden.

Diese charakteristische Eigenschaft, welche die Vanadite von den Vanadylverbindungen unterscheidet, bewirkt Grünfärbung der feuchten Salze an der Luft und schnelle Umwandlung der gelösten Salze in die entsprechenden Vanadate durch Einwirkung des Luftsauerstoffs.

Die Vanadite sind schwarz oder braun, und ihre Lösungen in Wasser zeigen dieselbe Farbe. Letztere werden von Tanninlösung blauschwarz gefärbt. Die Erd- und Schwermetallsalze erzeugen mit den Lösungen der Alkalivanadite Niederschläge der entsprechenden Vanadite. Bleiacetat gibt einen braunen käsigen Niederschlag. $AgNO_3$ fällt ein basisches kristallinisches Vanadit (Crow[64]), Berzelius.[6])) Die Lösungen werden auch von Eisensalzen gefällt.[6]) Schwefelwasserstoffsäure färbt dieselben purpurrot unter Bildung von Sulfosalzen.

$Na_2(V_4O_9)\cdot 7H_2O$, braune Kristallschuppen (Crow[64])). Am besten entsteht durch Einwirkung von NaOH auf die Lösung des Ammonvanadits. Das Hydrat mit $4H_2O$ ist auch bekannt (Koppel und Goldmann[79])).

$(NH_4)_2(V_4O_9)\cdot 7H_2O$, braunes Pulver, welches NH_3 über $CaCl_2$ verliert.[6]) Von Crow[64]) und von Koppel und Goldmann[79]) wurde auch das Salz mit 3 Mol H_2O in goldglänzenden, braunen, leicht zersetzlichen Nädelchen dargestellt. Das wasserfreie Salz wurde von Ditte[65]) erhalten.

$K_2(V_4O_9)\cdot 7H_2O$ (Berzelius[6])), glänzende, braune Kristallaggregate aus feinen Nadeln. Das Tetrahydrat wurde von Koppel und Goldmann[79]), das Monohydrat von Ditte[84]) dargestellt. Beim Einengen einer elektrolysierten Lösung von Kaliummetavanadat und Cyankalium scheidet sich zuerst das Heptahydrat aus.[39a])

$Ba(V_4O_9)\cdot 5H_2O$ entsteht nach Crow[64]) durch Einwirkung von Barytwasser auf eine Lösung von VO_2 in HCl in Form eines braungelben Niederschlags. Es wurde auch das Tetrahydrat in derselben Weise erhalten.[79])

Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums.

Der größte Teil der bekannten, insbesondere der in der Natur vorkommenden Vanadiumverbindungen, enthält das Vanadin in fünfwertiger Form. Diese

Erscheinung findet ihren Grund darin, daß alle niederen Oxydationsstufen des Vanadiums (vgl. oben) unterhalb des Oxydationspotentials der Luft liegen; besonders in der Wärme gehen sie sämtlich in Vanadinsäure oder ihre Abkömmlinge über. Diese Verbindungen sind deshalb von besonderem Interesse, weil sie der Grenzverbindungsform des Vanadiums entsprechen und können deswegen am besten zur Charakterisierung des Elements dienen. Während die anderen niederen Verbindungstypen Analogien zu den heterologen zwei-, drei- und vierwertigen Elementen zeigen, dokumentiert sich das Vanadin in fünfwertiger Form durchaus als Mitglied der fünften Gruppe.

Aus der Änderung des chemischen Charakters des Vanadiums bei den Übergängen von den $V^{II} \longrightarrow V^{III}$ und $V^{III} \longrightarrow V^{IV}$ läßt sich schon voraussehen, daß der saure Charakter in der fünfwertigen Form viel stärker entwickelt sein muß als in den tieferen Oxydationsstufen. Dieser Voraussetzung entsprechend kommt das Vanadium in dieser Verbindungsreihe hauptsächlich als Bestandteil von Anionen vor, d. h. in den Salzen der Vanadinsäure und ihren komplexen Verbindungen mit anderen Säuren, ähnlich wie die anderen Elemente derselben Untergruppe, Niob und Tantal, deren Pentoxyde, trotz der Zunahme des Atomgewichts, hauptsächlich als saure Anhydride fungieren. Aber V^{V} zeigt auch Analogien mit der 5. Nebengruppe, besonders mit den benachbarten P^{V} und As^{V}. Es war in der Tat möglich, das Atomgewicht des Vanadiums auf Grund von Isomorphieerscheinungen an Salzen dieser Elemente zu bestimmen. Es gibt einige Typen von Vanadaten, welche dieselbe Zusammensetzung wie die Phosphate haben und ein ähnliches Verhalten in Lösung zeigen.

Zwischen Phosphor- und Vanadinsäure bestehen aber auch beträchtliche Unterschiede, weil das Vanadium als Glied einer geraden Reihe in der höchsten Verbindungsform nur weniger scharf ausgesprochen saure Eigenschaften haben kann als das entsprechende Element der unpaaren Reihe.

Die Vanadinsäure besitzt nämlich, wie die anderen Metallsäuren eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von kondensierten Anionen, welche mehrere Atome des Metalls enthalten; eine Eigenschaft, die wir besonders beim benachbarten Chrom wiederfinden, obwohl diese Verbindungen einem verschiedenen Typus angehören. Chromate und Vanadate verhalten sich so ähnlich, daß das Vanadium irrtümlicherweise der sechsten Gruppe zugeschrieben wurde, und diese Erscheinung zeigt, wie gut das Vanadium seine Rolle als Übergangsglied vom Titan zum Chrom spielt. Daß die Vanadinsäure von Salpetersäure stark abweicht, ist nur natürlich, da der Stickstoff das Anfangselement der Gruppe ist.

Entsprechend der starken Erhöhung, welche die sauren Eigenschaften des Vanadiums beim Übergang in die fünfwertige Stufe erfahren, beobachtet man, daß der basische Charakter auf ein Minimum herabgedrückt wird. Das selbständige $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ scheint nicht existenzfähig zu sein und es ist selbst auf trockenem Wege keine Verbindung VX_5 erhalten worden, in welcher alle fünf Valenzen durch andere negative Elemente oder Gruppen gesättigt sind als durch Sauerstoff und Schwefel. Durch Anlagerung von Sauerstoff bildet aber $V^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ die Gruppen $VO^{\cdot\cdot\cdot}$ und $VO_2^{\cdot}$, welche wie das Vanadyl und die entsprechenden sauerstoffhaltigen Kationen von As, Sb, Nb und Ta fungieren, und deren Verbindungen mit Halogenen und sauren Gruppen die Salze des fünfwertigen Vanadiums liefern. In dieser Erscheinung liegt ein Unterschied zwischen

Vanadium einerseits und Niob und Tantal andererseits, da bei den letzteren die Verbindungen $NbCl_5$, $NbBr_5$, $TaCl_5$, $TaBr_5$ bekannt sind. Die Möglichkeit, den ganzen Sauerstoff des Anhydrids durch saure Gruppen zu ersetzen, steht mit der Zunahme des basischen Charakters dieser Pentoxyde in gutem Einklange. Das Auftreten von Verbindungen VOX_3 und VO_2X zeigt zwar, daß auch V_2O_5 ein amphoteres Oxyd ist, seine basischen Eigenschaften sind aber so schwach, daß viele von seinen Verbindungen mit Säuren als komplexe Säuren anzusehen sind, in denen sich die Vanadinsäure durch Anlagerung von sauren Anhydriden verstärkt.

Hierher gehören die zahlreichen komplexen Verbindungen der Vanadinsäure mit Phosphor, Arsen, Molybdän und Wolframsäure usw. Es scheinen aber auch Übergangsglieder zu existieren zwischen ihnen und den salzartigen Verbindungen, in welchen das fünfwertige Vanadium die Rolle einer Base spielt. Solche sind z. B. die Verbindungen mit Schwefelsäure, Jodsäure und Oxalsäure, in welchen man V_2O_5 als Base oder als Säure betrachten kann, Zwar tritt hier V^V sicher als Bestandteil auf, doch ist es bisher nicht möglich gewesen, etwas über die Konstitution des Anions auszusagen, da Einzelion und Neutralteil nicht scharf charakterisiert sind. Dies erkennt man sofort am Beispiel des Sulfats $M^I_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2SO_3$ bei der Betrachtung der Konstitututionsformeln $M^I_2[\{(VO_2)_2SO_4\}SO_4'']$ und $M^I_2[\{SO_3\}VO_3']_2$.

Die Salze der Kationen $VO^{\cdots}$ und $VO_2^{\cdot}$ fungieren gewöhnlich als Neutralteil von komplexen Salzen; die Anionen VO_3', VO_4''' addieren als Einzelionen eine oder mehrere Mole des Anhydrids V_2O_5 unter Bildung von zahlreichen kondensierten Säuren, oder gehen mit den Anhydriden anderer Säuren, wie MoO_3, WO_3, P_2O_5, As_2O_5 usw., Verbindungen ein, um zahlreiche komplexe Anionen zu bilden. Wie man sieht, zeigt das fünfwertige Vanadium alle bekannten Typen von Komplexbildungen, wie es seinem amphoteren, daher sowohl schwach basischen wie schwach sauren Charakter entspricht.

Salze des Kations $V^{\cdots\cdots}$

Vanadiumfluoride. V_2O_5 ist in H_2F_2 löslich und nach Berzelius[6]) soll sich aus dieser farblosen Lösung eine weiße Salzmasse abscheiden, welche sich in der Hitze in V_2O_5 und H_2F_2 zersetzt. Diese Angabe wurde aber weder von Petersen[41]) noch von Ditte[35]) bestätigt. Auch Piccini und Giorgis[53]), welche die Einwirkung von H_2F_2 auf V_2O_5 näher studiert haben, konnten keine einfache Fluorverbindung erhalten. Die letztgenannten Forscher beobachteten aber, daß die Lösung von V_2O_5 in wäßrigem H_2F_2 desto intensiver gelb gefärbt ist, je kleiner die Konzentration des HF und je größer diejenige des V_2O_5 ist und daß die fast farblose Lösung in konz. H_2F_2 auf Zusatz von Wasser sich intensiv gelb färbt. Sie zogen aus dieser Erscheinung den Schluß, daß in der farblosen Lösung vermutlich die Verbindung VOF_3 vorhanden ist, welche durch Verdünnung unter Bildung von VO_2F und dem gelben V_2O_5 hydrolytisch gespalten wird. Obwohl diese Verbindungen nicht isoliert werden konnten, sind doch zahlreiche Doppelsalze von ihnen bekannt, welche später beschrieben werden sollen und welche Fluoxyvanadate genannt werden. Selbst das Fluor ist also nicht genügend elektronegativ, um mit dem fünfwertigen Vanadium beständige einfache Salze zu bilden.

Vanadiumoxytrichlorid, $VOCl_3$, entsteht 1. durch Einwirkung von Chlor auf die Produkte der Reduktion von V_2O_5 durch Wasserstoff[19]), Roscoe[46a]), auf ein glühendes Gemisch von Kohle und V_2O_3 (Berzelius[6])) oder am

besten auf V_2O_3 (Safarik, Roscoe, Kaufmann[51])) ($2V_2O_3 + 6Cl = V_2O_5 + 4VOCl_3$). 2. Ferner durch Überleiten eines Stromes von trockenem HCl über V_2O_5 bei gelindem Erwärmen (Safarik[46b]), Smith und Hibbs[86]), Ephraim[87a])). Diese letzte Reaktion muß aber bei Anwesenheit von wasserentziehenden Mitteln (P_2O_5) vorgenommen werden, da sonst das bei dem Prozeß gebildete Wasser eine Lösung von $VOCl_3$ in konzentrierter HCl [welcher irrtümlicherweise die Zusammensetzung einer bestimmten Verbindung $V_2O_5 \cdot 2HCl$ oder $2VO_2 \cdot 3H_2O \cdot 4HCl$ zugeschrieben wurde] bildet (Ephraim). 3. Kleine Mengen des $VOCl_3$ entstehen auch durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf ein Gemisch von NH_4VO_3 und NaCl.[68, 88]) 4. Auch die intensiv braunen Lösungen von V_2O_5 in konz. HCl enthalten nach Ephraim[87a]) $VOCl_3$, ebenso die tiefroten Lösungen von V_2O_5 in mit trockenem HCl gesättigtem CH_3COOH oder C_2H_5OH.[63]) Aus diesen Lösungen kann aber das Oxychlorid nicht isoliert werden, wohl aber wurden aus den letztgenannten Lösungen Doppelverbindungen desselben dargestellt. Zur Reinigung des auf trockenem Wege erhaltenen rohen $VOCl_3$, welches stets Chlor und andere Chlorverbindungen des Vanadiums enthält, wird es in einer CO_2-Atmosphäre am Rückflußkühler gekocht und dann durch fraktionierte Destillation über Natrium rektifiziert.

$VOCl_3$ bildet eine zitronengelbe oder rotgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche an der Luft rotgelbe oder grünliche Dämpfe ausstößt. Sein spez. Gew. beträgt nach Safarik 1,764 bei 20°; nach Roscoe 1,841 bei 14,5°, 1,836 bei 17,5°, 1,828 bei 24°.

Es liegen auch verschiedene Angaben über die Dichte des Dampfes vor, der die grüngelbe Farbe des Chlors zeigt:

Dampfdichte	6,41 (Safarik),	6,108 (Roscoe),	8,064 (Thorpe[88]))	theoretisch 6,00
Temperatur	227°	186°	?	

	nach Berzelius[6]),	Safarik[89]),	Roscoe[19]),	Thorpe[88]),	L'Hôte[90])
Siedepunkt	100°	127°	126,7°	127,19	126,5
			bei 767 mm	760 mm	

Die Erstarrungstemperatur ist nicht bekannt, die Verbindung ist bei —15° noch flüssig.

Die Feuchtigkeit der Luft bewirkt Zersetzung in V_2O_5 und HCl, welche natürlich auch beim Auflösen des $VOCl_3$ in wenig Wasser stattfindet.

In verdünnten wäßrigen Lösungen, die braungelb oder rot gefärbt sind, tritt Reduktion ein, indem Chlor entwickelt wird und die Flüssigkeit sich blau färbt. Agafonoff[91]) zeigte, daß die Zersetzung der wäßrigen Lösungen von $VOCl_3$ mit einer Zunahme der Leitfähigkeit verbunden ist. Er fand nämlich, daß die Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lösung von 1 Mol $VOCl_3$ in 74,06 H_2O 179,8 bei 18° und 200,83 nach 46 Tagen betrug. Dieselbe nimmt aber dann wieder ab und sinkt nach 55 Tagen auf 178,34. $VOCl_3$ ist auch in Äther und Alkohol löslich, Alkohol wirkt aber reduzierend unter Bildung von Aldehyd. Durch Erhitzen der ätherischen Lösung entsteht nach Bedson[92]) die Verbindung $VOCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. Es wird unverändert vom wasserfreien Eisessig gelöst; fügt man zu dieser Lösung Pyridinchlorhydrat hinzu und leitet trockenes HCl-Gas unter Eiskühlung ein, so scheidet sich ein kristallinisches braunes Doppelchlorid ab, dem aber keine einfache Formel zukommt (Kaufmann). $VOCl_3$ kann mit Alkalimetallen oder Mg erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; beim Überleiten seiner Dämpfe dagegen über diese Metalle oder über Kohle oder durch Einwirkung von H_2 in der Hitze wird

es zu verschiedenen Produkten reduziert. Mit NH_3-Gas reagiert es heftig unter Bildung von Nitriden.

Vanadiumoxytribromid, $VOBr_3$, entsteht durch Einwirkung von Bromdampf auf rotglühendes V_2O_3 (Roscoe[23b])). Die so erhaltene braunrote Flüssigkeit wird vom gelösten Brom durch einen Luftstrom bei 100 mm Druck befreit und unter vermindertem Druck rektifiziert. Es bildet eine dunkelrote Flüssigkeit, welche durchsichtiger und röter als Brom ist, und ein spez. Gew. von 2,9673 bei 0° und 2,9325 bei 14,5° hat (Roscoe). Unter 100 mm Druck destilliert $VOBr_3$ zwischen 130°—136° über. Es ist viel unbeständiger als $VOCl_3$ und zersetzt sich bei jeder Temperatur in Br_2 und $VOBr_2$. Bei 180° erfolgt diese Spaltung plötzlich und vollständig.

Dieselben Zersetzungsprodukte liefert die braunrote Lösung von $VOBr_3$, welche von Kaufmann[28]) durch Lösen von V_2O_5 in HBr-gesättigtem Alkohol erhalten wurde. Sie zersetzt sich an feuchter Luft wie freies $VOBr_3$, welches in viel Wasser eine gelbe Lösung gibt.

$V_2O_3Br_4$ (?) ist die Formel, welche von Safarik[46b]) dem festen braunen Produkt gegeben wurde, welches bei der Einwirkung von Brom auf durch Kohle oder Natrium reduziertes V_2O_5 entstand.

Die starke Abnahme der Beständigkeit, welche die Ersetzung des Chlors durch Brom bedingt, läßt voraussetzen, daß die entsprechenden Jodverbindungen nicht existenzfähig sind; es konnte in der Tat keine Jodverbindung erhalten werden (Roscoe).

Vanadiumpentoxyd, V_2O_5. Diese Verbindung spielt eine wichtige Rolle als Ausgangsmaterial für die Darstellung des metallischen Vanadiums und seiner Verbindungen. Die wichtigsten Methoden zur Gewinnung des V_2O_5 aus den Vanadiumerzen wurden schon früher (S. 685, 686) besprochen. Dort ist auch erwähnt worden, daß die Endprodukte der Verarbeitung solcher Mineralien, aus denen V_2O_5 gewonnen wird, das Ammonmetavanadat NH_4VO_3 und seltener das Tetroxyd sind. Das daraus gewonnene V_2O_5 ist aber durch P, As, SiO_2 und WO_3 verunreinigt, von welchen es nur schwierig befreit werden kann. NH_4VO_3, welches leicht aus den vanadinsäurehaltigen Lösungen durch Ammonsalze niedergeschlagen und durch Umkristallisieren aus ammoniakalischer oder essigsaurer Lösung[19]) gereinigt werden kann, geht durch Rösten an der Luft in V_2O_5 über. Um dadurch ein reines Produkt zu erhalten, müssen aber gewisse Maßregeln innegehalten werden. Das NH_4VO_3 muß ganz rein sein, weil die kleinsten Verunreinigungen (organische Substanzen, Chloride, Phosphorsäure usw.) eine teilweise Reduktion des V_2O_5 bewirken, infolgedessen das erhaltene Produkt schwarz (Berzelius) oder stahlblau (Ditte) gefärbt erscheint. Die Umwandlung von NH_4VO_3 in V_2O_5 erfolgt am besten im Platintiegel (nicht in Porzellan- oder Eisengefäßen) durch langsam steigende Erwärmung in einem Muffelofen mit oxydierendem Arbeitsgange (Matignon[93a])). Die Reaktion erfolgt nicht direkt; die Substanz wird vielmehr nacheinander braun, rubinrot, stahlblau (welche Farbe die Bildung des $5V_2O_5 \cdot 2NH_4VO_3$ entspricht) und endlich ziegelrot, welches die charakteristische Farbe von V_2O_5 in der Hitze ist. Auch durch Rösten von anderen Ammonvanadaten oder von Quecksilbervanadat oder von Verbindungen des Vanadiums mit flüchtigen Säuren, oder von niedern Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen sowie durch Oxydation der niedern Oxyde des Vanadiums mit HNO_3 usw. gelangt man zum Pentoxyd. Auf nassem Wege wird V_2O_5 als rotbrauner, amorpher Niederschlag durch Behandeln der Vanadatlösungen mit

überschüssigen Mineralsäuren erhalten (Düllberg). Auch die Einwirkung des Wassers auf das durch fraktionierte Destillation gereinigte $VOCl_3$ bietet eine empfehlenswerte Methode zur Darstellung von reinem V_2O_5.[100]) Wird diese Verbindung durch Rösten bei einer unter ihrem Schmelzpunkt liegenden Temperatur erhalten, so zeigt sie die Farbe des Eisensesquioxydhydrats, das sich an der Oberfläche des in Wasser getauchten Eisens bildet. Von Berzelius wird V_2O_5 als ein rotgelbes Pulver beschrieben, welches in der Hitze braunrot wird, nach Matignon dagegen nimmt das reine V_2O_5 durch Erhitzen eine ziegelrote Farbe an. Die rote Modifikation bildet sich, wenn das unter dem Schmelzpunkt geglühte Ammoniummetavanadat durch HNO_3 oxydiert und geröstet wird. Es schmilzt bei Rotglut, und zwar bei $658^0 \pm 5^0$ (Carnelley[95])), ohne Veränderung zu einer intensiv gefärbten Flüssigkeit, welche beim Erstarren eine glänzende, gelbrote, aus 3—4 cm langen und 2—3 mm breiten Kristallen bestehende Masse bildet.[46a]) Diese nadelförmigen, gelbroten Kristalle, deren Form von Nordenskiöld[94]) bestimmt wurde, gehören dem rhombischen System an und besitzen das spez. Gewicht 3,47—3,56 bei 20° und die spez. Wärme 0,1622.[46a]) Die Anwesenheit von VO_2 oder von mehr als 1 proz. Phosphorsäure verhindert die Kristallisation; die Flüssigkeit erstarrt dann zu einer schwarzen Masse mit muscheligem Bruch (Roscoe[9])). Bei Gegenwart von geringen Spuren von VO_2 zeigen die Kristalle eine dunkel- oder blauviolette Farbe. Beim beginnenden Erstarren kommt das geschmolzene V_2O_5 aufs neue ins Glühen und bleibt während des ganzen Kristallisationsvorgangs glühend. V_2O_5 erleidet selbst in der Glühhitze keine Veränderung, und die von Read[48]) beobachtete Sauerstoffentwickelung unter Bildung von V_2O_3 bei 1750^0 scheint den Verunreinigungen des untersuchten Produkts zugeschrieben werden zu müssen. Es läßt sich nur im elektrischen Ofen verflüchtigen.[37]) In festem Zustande leitet es die Elektrizität nicht, wohl aber in geschmolzenem. Das Produkt der Elektrolyse ist nach Buff[66]) kristallisiertes, dunkelblaues VO_2. Nur das rote V_2O_5 scheint hygroskopisch zu sein. Die Löslichkeit des V_2O_5 in Wasser scheint vom Aggregatzustande abzuhängen, weil die Literaturangaben große Abweichungen zeigen. Nach den in Handbüchern von Frémy[97]) und Gmelin-Kraut[98]) wiedergegebenen Angaben ist 1 Teil V_2O_5 in 1000 Teilen Wasser löslich, während nach Ditte[49b]) 1 T. V_2O_5 in 20000 T. H_2O löslich ist. Letztere Angabe bezieht sich in der Tat auf die kristallisierte Modifikation, während gelbes amorphes V_2O_5 Lösungen von 0,5 g (0,0028 Mol/l) im Liter gibt und das rote von 8 g (0,044 Mol/l) im Liter. Es ist aber auch möglich, daß solch abweichende Resultate darauf zurückzuführen sind, daß V_2O_5 wie MoO_3 und andere Oxyde unter gewissen Umständen kolloidale Lösungen bildet. In der Tat schlämmt es sich in Wasser nach Ephraims Monographie zu einer gelben Milch auf. Die gesättigten Lösungen des roten V_2O_5 liefern auf HNO_3-Zusatz einen flockigen Niederschlag eines löslichen Hydrats, und von neutralen Salzen wird ein unlöslicher Niederschlag gefällt. Diese Fällungsmittel erzeugen dagegen keinen Niederschlag in der 0,5 ‰-Lösung des gelben V_2O_5. Dieses Verhalten scheint auch die Annahme zu bestätigen, daß die konzentrierteren Lösungen kolloidale Lösungen sind. Ob aus der verschiedenen Löslichkeit und Hygroskopizität des roten und gelb gefärbten V_2O_5 auf die Existenz von zwei amorphen Modifikationen dieses Anhydrids, wie Ditte[49b]) meint, zu schließen ist, scheint wenig wahrscheinlich. Beim Abdampfen der gelben Lösung scheidet sich V_2O_5 in wasserfreiem Zustande aus, nur die letzten Anteile fallen in Form

eines kristallinischen, pomeranzengelben Oxyds aus, welches infolge der durch den Luftstaub bewirkten Reduktion entsteht. V_2O_5 ist geschmacklos, geruchlos und giftig. Es rötet feuchtes Lackmuspapier. Es wird leicht in der Hitze von Alkalimetallen unter Feuer-Erscheinung zu niedern Oxyden und von Kohle hauptsächlich zu V_2O_3 reduziert. Dasselbe Produkt entsteht auch durch Erhitzen von V_2O_5 im H_2-Strom, wenn kein Phosphor vorhanden ist. Reduzierend wirken auch KJ, Phosphorsäure[84]), Ammoniumoxalat, Arsen, Phosphor, SO_2, welche es in Vanadicovanadate[6, 84]) verwandeln. Beim Schmelzen mit Chloriden oder Bromiden macht es die entsprechenden Halogene frei (Ephraim[87a])). Auch in gelöstem Zustande wirkt die Vanadinsäure stark oxydierend (s. w. u.).

In konzentrierter HCl löst sich V_2O_5, wie MoO_3, HNO_3 usw., unter Chlorentwicklung auf und in der Tat kommt der Vanadinsäure nahezu dasselbe Oxydationspotential wie der Salpetersäure zu (S. 696).

Nach F. A. Gooch und R. W. Curtis geht die Reduktion im Sinne der Gleichung $V_2O_5 + 2HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2 + V_2O_4$ vor sich. Um die Reduktion vollständig durchzuführen, muß man die Konzentration des Chlors herabdrücken. Die genannten Verfasser erreichten dies, indem sie zuerst mit HCl kochen, dann abkühlen und gasförmiges HCl durchleiten. Die Reaktion kann selbst in der Kälte, wenn auch langsam, so doch vollständig zu Ende gehen.

Die so entstandene orangefarbene Lösung besitzt wie das Königswasser die merkwürdige Eigenschaft, Gold und Platin aufzulösen. Hundeshagen[99]), welcher diese Erscheinung näher studiert hat, machte es wahrscheinlich, daß diese Eigenschaft der salzsauren Lösung von V_2O_5 und Vanadaten der Bildung von Oxychloriden (z. B. $VOCl_3$) zuzuschreiben ist. $VOCl_3$ ist in der Tat geneigt, in das $VOCl_2$ unter Chlorabgabe überzugehen, so daß in salzsaurer Lösung die Reaktion von links nach rechts $3VOCl_3 + Au \rightleftarrows 3VOCl_2 + AuCl_3$ erfolgt. Wenn die Lösung neutral oder alkalisch ist, findet die Reaktion in entgegengesetzter Richtung statt, und das Gold scheidet sich als grauviolettes Pulver ab, weil unter diesen Umständen $VOCl_2$ stärker reduzierend wirkt. Diese interessante Erscheinung entspricht der großen Neigung der Vanadite, in Vanadate überzugehen und der schon hervorgehobenen verschiedenen Reduktionskraft der Anionen und Kationen des vierwertigen Vanadiums.

Hundeshagen suchte durch diesen Vorgang der Goldauflösung die häufige Bildung von Vanadiummineralien als Begleiter von Golderzen, und in ähnlicher Weise die goldauflösende Wirkung der Lösungen der Tellur- und Selensäure aufzuklären. Näheres siehe bei Gold.

Durch HBr geht die Reduktion des V_2O_5 weiter als unter Anwendung von HCl. Gooch und Curtis[98a]) haben in einem Falle einen Rückstand erhalten, der aus $^1/_6$ V_2O_4 und $^5/_6$ V_2O_3 bestand. Nach Rosenheim wird Vanadinsäure nicht durch HJ aus KJ und H_2SO_4 vollständig zu Tetroxyd reduziert; Gooch und Curtis fanden dagegen, daß die Reduktionswirkung, gemessen an dem in die Vorlage destillierten Jod, weiter geht, als dem Tetroxyd entspricht. Offenbar muß die H-Ionenkonzentration von Einfluß sein. Unter Anwendung von KJ und HCl kann die Vanadinsäure leicht bis zum Trioxyd reduziert werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion $V^{v} + J'$ wurde von Rutter[190]) studiert; er fand, daß sie annähernd der empirischen Formel

$dx/dt = K(J')(V^V)(H^{\cdot})^{1,5}$ entspricht. Eine nähere Untersuchung dieser Verhältnisse dürfte zur quantitativen Kenntnis der Oxydationspotentiale $V^{III} \longrightarrow V^{IV}$ und $V^{IV} \longrightarrow V^V$ führen.

Auch die Lösungen von HNO_2, H_3PO_3, SO_2, organischen Säuren, Alkohol usw. wirken auf V_2O_5 reduzierend ein. Von V_2O_5 werden Hydroxylamin und Hydrazin oxydiert, und diese Reaktion wird zur quantitativen Trennung dieser Basen von Ammoniak benutzt.[101, 102]

Reduktion des V_2O_5 zum Metall findet jedoch nur unter Anwendung von Mischmetall in der Hitze statt. (Siehe: Metallisches Vanadium.)

Auf der Reduzierbarkeit des V_2O_5 beruht wahrscheinlich die von ihm auf manche Reaktionen ausgeübte katalytisch beschleunigende Wirkung. Von de Haën[103] wurde z. B. vorgeschlagen, V_2O_5 als Kontaktmasse beim Schwefelsäure-Kontaktverfahren zu verwenden, und Küster[104] fand, daß das V_2O_5 sich dabei in bezug auf den Einfluß von Arsen, Feuchtigkeit usw. wie Eisenoxyd verhält. Die durch das V_2O_5 hervorgerufene Beschleunigung dieser Reaktion ist nicht beträchtlich, weil das Gleichgewicht bei 450°, unter den günstigsten Bedingungen, erst nach 75 Min. erreicht wird. Der Mechanismus dieser Kontaktwirkung findet durch die Untersuchungen von Koppel und Behrendt[68] eine mögliche Erklärung, indem diese das Gleichgewicht $V_2O_5 + SO_2 \rightleftarrows V_2O_4 + SO_3$ beobachteten. Als Zwischenprodukt entsteht wahrscheinlich ein Vanadylsulfat, welches sich in V_2O_4 und SO_3 zersetzt. Ferner beschleunigt Vanadinsäure die Reaktionen $HBrO_3 + 6\,HJ$ und $H_2O_2 + 2HJ$[105, 106] sowie die H_2O_2-Zersetzung.[106a] Als Sauerstoffüberträger wurde die Vanadinsäure in der Sprengstofftechnik vorgeschlagen. Die wichtigste Anwendung fand aber diese Eigenschaft der Vanadinsäure und ihrer Salze in der Anilinschwarzfärberei.[62, 108] Außerordentlich kleine Mengen von Vanadaten genügen, um aus Lösungen von Anilinsalzen und Chloraten die Anilinschwarzfarben zu erhalten. Der Mechanismus dieser Katalysen wurde schon S. 697 besprochen.

Vielleicht beruht auf dieser Kontaktwirkung der Vanadinsäure die physiologische Wirksamkeit ihrer Salze[110], mit der ihre Verwendung als Heilmittel in Zusammenhang steht.[109, 20e]

V_2O_5 ist in starken Säuren sowie in Alkalihydraten löslich. In letzterem Falle entstehen die Salze der Vanadinsäuren (s. u.), während in sauren Lösungen unter gewissen Umständen Kationen des fünfwertigen Vanadiums entstehen. Diese Tatsache geht nicht nur aus den besprochenen Darstellungsmethoden der Oxyhalogenverbindungen dieser Oxydationsstufe hervor, sondern auch aus der Bestimmung der Überführungsrichtung des Vanadiums in stark sauren Vanadatlösungen (Düllberg[111]). Auch die Tatsache, daß bei Anwesenheit eines sehr großen Überschusses von HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 die Leitfähigkeit der sauren Vanadatlösungen kleiner ist als die Summe der Einzelleitfähigkeiten, beweist, daß V_2O_5 auch basische Eigenschaften besitzt. Dementsprechend sind aber auch die sauren Eigenschaften des Pentoxyds nur schwach, und das schwache Orthovanadation VO_4''' ist bestrebt, durch Dehydratation und Komplexbildung seine Ionisationsfähigkeit zu vermehren. So zeigt V_2O_5 große Neigung, sich mit den Anionen der Vanadinsäure und anderen Säuren, wie Bor-, Phosphor-, Arsensäure usw., unter Bildung von komplexen Anionen zu vereinigen.

Kolloidales Vanadinpentoxyd. Das Hydrosol des Vanadinpentoxyds ist zuerst von A. Ditte[192] dargestellt worden. Wenn Ammoniumvanadat im

geschlossenen Platintiegel erhitzt wird, so tritt Zersetzung und oberflächliche Reduktion ein, ohne daß ein einheitliches Produkt erhalten würde. Langsam in der Kälte, schnell beim Abrauchen mit Salpetersäure und gelindem Glühen des Rückstands bildet sich eine rotgelbe, ockerartige Substanz, die an feuchter Luft Wasser aufnimmt, und zwar eine der jeweilig herrschenden Tension des Wasserdampfs entsprechende Menge, indem sie sich dunkelrot färbt. Bringt man, sei es das wasserfreie oder wasserhaltige Produkt, mit wenig Wasser zusammen, so entsteht eine fast gelatinöse Masse, die sich in mehr Wasser, namentlich leicht in der Wärme, zu einer dunkelblutroten Flüssigkeit löst. Diese läßt sich, ohne sich zu verändern, kochen und wird auch durch Alkoholzusatz nicht gefällt. Durch einige Tropfen Salpetersäure entsteht ein flockiger Niederschlag, der sich in etwas mehr Säure zu einer blaßgelben Flüssigkeit, die offenbar ein salpetersaures Salz enthält, löst. Wird diese Flüssigkeit im Vakuum über Kaliumhydroxyd eingedunstet, so erhält man eine rote sammetartige Masse als Rückstand, welche mit Wasser die oben beschriebene blutrote Flüssigkeit gibt. Chlornatrium, Chlorkalium und andere Salze erzeugen in derselben einen gelben flockigen Niederschlag. Bewirkt man die Fällung mit viel Chlorkalium, so wird die Flüssigkeit ganz entfärbt unter Bildung des eben genannten Niederschlags, der sich aber beim Waschen mit Wasser kaum löst, dabei aber eine Farbe gleich der des Antimonsulfids annimmt, während ein hellgelb gefärbtes Filtrat entsteht. Zwar setzt sich, wenn man ihn in Wasser bringt, dieser Niederschlag recht langsam ab, gibt aber nicht jene durchaus beständige blutrote Flüssigkeit, die beim Behandeln des durch Salpetersäure entstandenen Körpers mit Wasser sich bildet. Nach dem Gesagten ist es zweiffellos, daß wir in dieser roten Flüssigkeit das Hydrosol des Vanadinpentoxyds vor uns haben, welches durch Salpetersäure in ein reversibles Gel umgewandelt wird, da der entstehende Niederschlag mit Wasser wieder in das ursprüngliche Hydrosol übergeht, während Salze, wie NaCl usw., ein irreversibles Gel bilden. Neuerdings ist das Hydrosol von W. Biltz[193]) auf einem zwar nicht prinzipiell verschiedenen, aber wesentlich einfacheren Wege gewonnen worden. Er hat Ammoniumvanadat mit Salzsäure verrieben und so einen dunkelroten Niederschlag erhalten, der nach einigem Auswaschen mit destilliertem Wasser anfängt, mit blutroter Farbe durchs Filter zu gehen und dann beim Eintragen in Wasser sofort das oben beschriebene Hydrosol liefert. Also erzeugt auch Salzsäure jenes reversible Gel. Bei der ultramikroskopischen Untersuchung hat Biltz[194]) nun erkannt, daß in dem Hydrosol des Vanadinpentoxyds, welches im durchfallenden wie auffallenden Lichte vollkommen klar erscheint, ein solches Sol vorliegt, welches an der Grenze der ultramikroskopischen Auflösbarkeit steht; denn auch bei sehr starker Verdünnung bleiben die Teilchen noch unzählbar, wenn auch der Lichtkegel keinen völlig homogenen Eindruck mehr macht. In konzentrierter Lösung sind auf intensiv gelbrotem Grunde äußerst feine, aber unzählbare Teilchen zu erkennen, die zunächst sich in schwacher Bewegung befinden, die aber bald ganz aufhört. Bei Einwirkung des elektrischen Stromes auf das Hydrosol[195]) ist eine Verschiebung nach der Anode zu bemerken, so daß angenommen werden muß, daß die Teilchen desselben eine negative Ladung tragen, demgemäß gibt das Hydrosol auch mit positiv geladenen Hydrosolen Fällung[196]) (siehe allgemeiner Teil). Lottermoser.

Hydrate des Vanadiumpentoxyds. Obwohl nach den neuesten Untersuchungen die Existenz freier Hydrate des V_2O_5 von bestimmter Zu-

sammensetzung unwahrscheinlich ist, seien die Pyro- und die Metavanadinsäure erwähnt, welche nach den älteren Angaben mit den entsprechenden Phosphorsäuren vergleichbar wären.

Pyrovanadinsäure, $V_2O_5 \cdot 2H_2O = H_4V_2O_7$, soll sich nach v. Hauer[112]) durch Ansäuern von heißen konzentrierten Lösungen der Alkali- oder Erdalkalibivanadate mit konz. HNO_3 in Form eines dem Eisensesquioxyde ähnlichen Niederschlags abscheiden, welches durch Waschen mit heißem Wasser schleimig wird, durchs Filter geht und nach dem Trocknen an der Luft 15,9 (Fritzsche) bis 16,8 Proz. H_2O (v. Hauer) enthält, eine Zahl, welche der angegebenen Formel annähernd entspricht. Über H_2SO_4 verliert die Substanz 1 Mol Wasser und soll in HVO_3 übergehen. Sie enthält aber stets eine gewisse Menge der Basis des ursprünglichen Vanadats, so daß sie auch als ein saures Vanadat betrachtet wurde. Nach Ditte[49b]) soll es möglich sein, diese Säure in zwei Modifikationen, mit 2 und mit 6 Mol Wasser, zu erhalten.

Metavanadinsäure, $V_2O_5 \cdot H_2O = 2HVO_3$ (?), soll nach Fritzsche[113]) dieselbe Substanz sein, welcher von v. Hauer die Formel der Pyrovanadinsäure zugeschrieben wurde, während sie nach letzterem durch Trocknen des $H_2V_2O_7$ über H_2SO_4 entstehen würde. Manasse[114]) will dasselbe Hydrat durch Zusatz von HNO_3 oder H_2SO_4 zu konz. Lösungen von Erdalkalivanadaten erhalten haben. In trockenem Zustande soll die Metavanadinsäure in Wasser löslicher sein als das Anhydrid (1 : 1000 [v. Hauer]). Sie ist in Säuren und Alkalien löslich. Dieselbe Verbindung soll nach Gerland[115]) in goldglänzenden Flittern, Vanadinbronze, die als Ersatz des Blattgoldes (or en coquille) angewendet werden können, aus $3CuO \cdot V_2O_5$ durch Einwirkung von SO_2-Lösung oder in analoger Weise aus der mit $CuSO_4$ und NH_4Cl versetzten Ammoniumvanadatlösung entstehen. Demgegenüber glaubt aber Guyard[108]), daß diese Substanz ein saures Ammonvanadat ist. Es erscheint nicht unmöglich, daß, wie bei den Wolframbronzen, das Produkt einer teilweisen Reduktion von V_2O_5 vorliegt.

Die genauen Untersuchungen von Düllberg[111]) haben aber sehr wahrscheinlich gemacht, daß sich beim Ansäuern der konzentrierten Vanadatlösungen keines der erwähnten Hydrate bildet. Er fand nämlich, daß der braunrote Niederschlag, welcher sich schon in der Kälte oder beim Kochen aus mit HCl angesäuerten Lösungen von Na_3VO_4 abschneidet, aus Pentoxyd besteht, welches wechselnde Mengen Wasser, je nach Art des Trocknens, enthält.

Hexavanadinsäure, $H_4V_6O_{17} = 6V_2O_5 \cdot 2H_2O$. Obwohl diese Säure in fester Form nicht bekannt und wahrscheinlich auch nicht existenzfähig ist, konnte doch ihr Vorhandensein in Lösung durch physiko-chemische Messungen nachgewiesen werden. Pissarjewsky[106a]) beobachtete, daß die wäßrigen Lösungen der Übervanadinsäure HVO_4 sich beim Stehen unter Sauerstoffentwicklung zersetzen, und das Verhalten der zersetzten Lösungen bei der Neutralisation brachte ihn auf die Vermutung, daß kondensierte Vanadinsäuren, wie $H_4V_4O_{12}$ oder $H_2V_6O_{16}$, entstehen könnten. Düllberg[111]) fand nun, daß die braunrote Lösung, welche durch Behandlung des reinen V_2O_5 mit einer 3 proz. Lösung von H_2O_2 entsteht, nach 24 Std. gelb wird und die Reaktion des H_2O_2 nicht mehr zeigt. Es gelang ihm außerdem, festzustellen, daß auf diese Weise Hexavanadinsäure entstanden war, welche aber in konzentrierter Lösung nicht existenzfähig ist und auch in verdünnteren einer langsamen Zersetzung unterliegt, indem sich ein brauner Niederschlag von V_2O_5 bildet. Die Verwandlung der Hexavanadinsäure in das stabilere V_2O_5 erfolgt schon

in der Kälte, rascher natürlich in der Wärme. Das Verhalten der Lösungen dieser Säuren zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit, die feste Substanz darzustellen, sehr gering ist. Auch bei der Einwirkung von Säuren auf Vanadatlösungen entsteht Hexavanadinsäure, welche bald unter Abscheidung von braunem V_2O_5 zersetzt wird.

Die Bildung der Hexavanadinsäure in saurer Lösung von Vanadaten erfolgt stets momentan. Jede weitere Änderung des Zustands der Lösung läuft nur auf eine Abscheidung von V_2O_5 hinaus. Es ist also nicht möglich, wie bei der Phosphorsäure, Verbindungen zu erhalten, die eigentlich keinem Hydratationsgleichgewicht entsprechen. Vielmehr erfolgt die Komplexbildung der Vanadinsäure annähernd so schnell, wie dies bei den Boraten und bei der Chromsäure der Fall ist. Es ist somit ausgeschlossen, freie Meta- oder Pyrovanadinsäure zu erhalten, da bei allen Versuchen zu ihrer Darstellung momentan die Bildung der Hexavanadinsäure erfolgt. Meta- und Pyrovanadinsäure sind offenbar zu schwache Säuren, um selbst existenzfähig zu sein und gehen durch Anlagerung von V_2O_5 in die stärkere Hexavanadinsäure über, die allerdings auch nicht stabil ist. Düllberg hat durch die Neutralisationskurve der Leitfähigkeit nachgewiesen, daß die Hexavanadinsäure eine vierbasische Säure ist, die drei ihrer H-Atome in erheblichem Maße elektrolytisch abspaltet. Die angewandte Lösung von $H_4V_6O_{17}$ war in bezug auf Vanadium 0,03794 normal und die Natronlauge 0,0472 norm. Von der Säurelösung wurden je 10 ccm genommen, welche auf das Gesamtvolum von 20 ccm für jede Bestimmung verdünnt wurden.

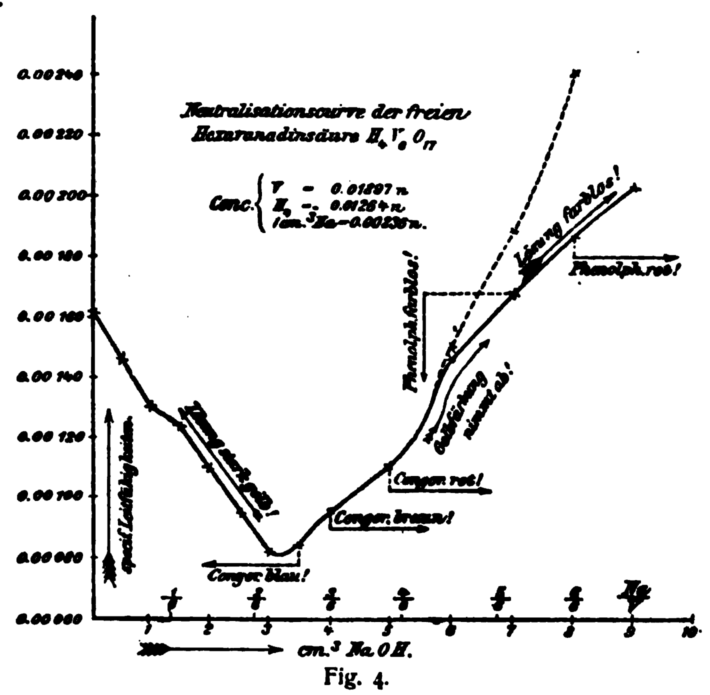


Fig. 4.

Aus diesen Bestimmungen geht in Verbindung mit weiter unten erwähnten Versuchen (s. S. 755 ff.) hervor, daß in der Lösung nacheinander die Ionen $Na^{\cdot}$, $H_3V_6O_{17}{}'$ $Na^{\cdot}_2$ $H_2V_6O_{17}{}''$, $Na^{\cdot}_3$ $HV_6O_{17}{}'''$ entstehen. Die Leitfähigkeit

nimmt bis zur Zusammensetzung $Na_2H_2V_6O_{17}$ ab und steigt dann an, was darauf hindeutet, daß die zwei ersten H·-Ionen sehr stark, das dritte aber weniger, d. h. nur teilweise dissoziiert ist. Man sieht außerdem aus dem weiteren Verlauf der Neutralisation, daß dieselbe praktisch beendet ist, wenn das dritte H-Ion verschwunden ist, daß also das Anion HV_6O_{17}''' so gut wie gar nicht dissoziiert ist. Zu demselben Resultate führte auch die Neutralisationskurve des $Na_4V_6O_{17}$ (vgl. S. 743). Ferner lehrten diese Versuche, daß die gelbe Farbe der Lösung dieser Säure, welche bei einem Alkaligehalt, der dem Verhältnis V:Na = 1:1 entspricht und nach 24 St. verschwindet, dem Ion HV_6O_{17}''' zuzuschreiben ist, und daß die Reaktion zwischen HV_6O_{17}''' und OH'-Ionen, infolge deren das farblose Metavanadation entsteht, $HV_6O_{17}''' + 2OH' = 6VO_3' + H_2O$ langsam vor sich geht.

Vanadiumpentasulfid, V_2S_5, entsteht durch Erhitzen von V_2O_3 mit Schwefel bei 400° unter Luftabschluß. Durch Behandeln des Produkts mit CS_2 hinterbleibt V_2S_5 in Form eines schwarzen Pulvers vom spez. Gew. 3,0, welches beim Erhitzen in einer indifferenten Atmosphäre in V_2S_3, und an der Luft in V_2O_5 übergeht. Es ist in HNO_3 und H_2SO_4 löslich. Die Lösungen von V_2S_5 in Natronlauge sind farblos, in gelbem und farblosem Schwefelammon braunrot bezw. purpurrot, in Kaliumsulfhydrat weinrot (Kay [39]). Diese Eigenschaft des V_2S_5, sich in Alkalien und Alkalisulfiden aufzulösen, zeigt, daß es dem V_2O_5 analoge Eigenschaften besitzt. Es gelang in der Tat, eine Reihe von Sulfovanadaten dazustellen, in welchen V_2S_5 oder die entsprechenden Oxysulfide die Rolle des V_2O_5 in den Vanadaten spielen. Die Farbe der Lösungen in Alkalisulfiden ist also auf die Bildung dieser Sulfosalze zurückzuführen.

Freie Oxysulfide von bestimmter Zusammensetzung konnten noch nicht isoliert werden; die von Berzelius erhaltenen braunen Niederschläge, welche durch Einwirkung von Säuren auf Lösungen von V_2O_5 in Ammonsulfid oder auf eine mit H_2S gesättigte Alkalivanadatlösung entstehen und welche für Oxysulfide gehalten wurden, besitzen nach Kay keine bestimmte Zusammensetzung.

Vanadiumpentoxyd bildet eine Anzahl von Verbindungen mit Säurenanhydriden, wie SO_3, J_2O_5, As_2O_5, P_2O_5, welche als Salze der entsprechenden Säuren betrachtet werden und in denen das V_2O_5 die Rolle einer Basis spielt. Es sei aber erwähnt, daß solche Verbindungen wie diejenigen von anderen sauren Anhydriden untereinander wie $N_2O_3 \cdot 2SO_3$, $As_2O_3 \cdot 8SO_3$, $As_2O_3 \cdot 2SO_3$, $P_2O_5 \cdot 2TiO_2$, vielleicht als Anhydride von komplexen Säuren aufgefaßt werden können (Miolati [185]).

Es wurde schon erwähnt, daß dem Pentoxyd die Fähigkeit zukommt, sich in Säuren mit roter oder gelber Farbe aufzulösen. Durch Verdampfen dieser Lösungen erhält man Körper, welche die Eigenschaften der Vanadinsäuren nicht mehr besitzen. Solche sind z. B. die rote Masse, welche aus der sapetersauren Lösung des V_2O_5 entsteht, die orangerote Substanz, die beim Verdampfen der Lösung von V_2O_5 in Kieselfluorwasserstoffsäure zurückbleibt (Berzelius [6]), und die glasige gelbgrüne Schmelze des V_2O_5 mit Borsäure (Guyard [108]). Außer diesen Verbindungen von unbestimmter Zusammensetzung seien noch folgende erwähnt:

Vanadinjodsäure oder Vanadinjodat, $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot 5H_2O$, entsteht, wenn man V_2O_5 mit HJO_3 erhitzt, und bildet perlmutterglänzende, in Wasser leichtlösliche Kristalle (Ditte [65 e]). Bei 150° verliert es nur 4 Mol H_2O.

$2 V_2O_5 \cdot 3 J_2O_5 \cdot 8 H_2O$ soll sich nach Gibbs[82]) aus der Mutterlauge der vorigen Verbindung in goldgelben Blättchen abscheiden.

Vanadinschwefelsäureanhydrid oder basisches Vanadinsulfat $V_2O_5 \cdot 2 SO_3$. Es wurde aus der Lösung von Vanadylsulfat in Salpetersäure (Berzelius[6])) oder durch Erhitzen der Lösung von Vanadinsäure in konzentrierter Schwefelsäure (Münzig[184])) erhalten. Es bildet eine orangefarbene oder rote Masse (Berzelius[6]), Gerland[69b])), manchmal nadelförmige, dem rhombischen oder quadratischen System angehörende Kristalle, oder ein zitronengelbes Pulver (Münzig). Nach Münzig entsteht durch stärkeres Erhitzen der schwefelsauren Lösung eine zweite Modifikation, welche aus dünnen Tafeln oder säulenförmigen Kristallen von dunkelbrauner Farbe besteht und in die erste langsam übergeht. Die durch Wasseraufnahme zerflossene Substanz löst sich in Wasser zu einer grünen klaren Lösung, aus welcher sich später Vanadinsäure abscheidet. Nach Fritzsche[113b]) soll auch ein Hydrat mit 1 Mol H_2O in orangegelben, mikroskopischen Prismen durch Abrauchen der Lösung von V_2O_5 in H_2SO_4 entstehen.

Neutrales Vanadinsulfat oder **Vanadintrischwefelsäureanhydrid.** $V_2O_5 \cdot 3 SO_3$. Diese Verbindung soll nach Berzelius[6]) durch Verdunsten der Lösung von V_2O_5 in Schwefelsäure bei nicht zu hoher Temperatur in kleinen, rotbraunen, zerfließlichen Schuppen entstehen. Auch Fritzsche und Gerland[69b]) glauben diese Verbindung in unreiner Form aus der schwefelsauren Lösung der Vanadinsäure erhalten zu haben. Münzig[184]) konnte aber diese Resultate nicht bestätigen, weil bei der Wiederholung der Versuche den genannten Forschern stets $V_2O_5 \cdot 2 SO_3$ entstand. Er erhielt zwar durch Behandlung von $Ba(V_2O_6)$ mit H_2SO_4 dunkelrote Kristallschuppen der annähernden Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot 3 SO_3$, doch bestanden diese aus $V_2O_5 \cdot 2 SO_3$ und H_2SO_4.

$V_2O_5 \cdot 3 H_2SO_4$. Scheidet sich nach Ditte[63c]) aus der schwefelsauren Lösung von V_2O_5 in Form eines zitronengelben, leicht in Wasser löslichen Niederschlags aus und kann aus der wäßrigen Lösung auf Zusatz von H_2SO_4 in orangeroten Kristallen niedergeschlagen werden. Salze dieser Säure sind nicht bekannt.

Komplexsalze des fünfwertigen Vanadiums.

Doppelsalze der Oxyfluoride VOF_3 und VO_2F oder **Fluoxyvanadate.** Wie schon erwähnt, treten die Fluorverbindungen des fünfwertigen Vanadiums nur in Verbindung mit anderen Metallfluoriden auf und bilden die sogenannten Fluoxyvanadate.

Die ersten Untersuchungen über diese Verbindungen, welche Petersen[41]), Baker[73]), Ditte[116]), Piccini und Giorgis[74]) ausgeführt haben, führten zu keinen untereinander übereinstimmenden Resultaten, besonders wegen der Ungenauigkeit der analytischen Methoden und der Unbeständigkeit dieser Verbindungen. Von Piccini und Giorgis[63]) wurden aber diese Verhältnisse aufgeklärt, zu deren Kenntnis später auch die Untersuchungen Ephraims[117]) beigetragen haben. Andrerseits suchten Melikoff und Kasanezky[118]) auf Grund der Valenzlehre die Konstitution der Fluoxyvanadate aufzuklären. Zweck dieser Untersuchungen sollte die Entscheidung der Frage sein, ob diese komplexen Verbindungen als Additionsprodukte, z. B. der Formel $2 KF \cdot VO_2F$, aufzufassen sind oder als Salze der Fluorvanadinsäure,

$\frac{KO}{KO}>V\begin{smallmatrix}/F\\ -F\\ \backslash F\end{smallmatrix}$, in welch letzteren das Fluor an das Vanadiumatom gebunden zu denken wäre. Durch Untersuchung der Produkte der Einwirkung des H_2O_2 auf die Verbindungen $VO_2F \cdot 2\,KF$ und $VO_2F \cdot 3\,NH_4F$ sind diese Forscher zu dem Schluß gekommen, daß die Struktur dieser Verbindungen der zweiten Konstitutionsformel entspricht. Ephraim[117]) hat aber mit Recht gezeigt, daß diese Schlußfolgerung anfechtbar ist.

Interessant wäre das Studium der Lösungen dieser Komplexsalze, um festzustellen, wie beständig die komplexen Anionen sind. Diese Aufgabe ist dadurch erschwert, daß diese Verbindungen in Lösung stark hydrolytisch und in verschiedener Weise gespalten sind, eine Tatsache, welche die von Melikoff und Kasanezky gezogenen Schlüsse in Frage stellt. Wenn nämlich die Existenz von komplexen Ionen des Typus $(VO_2F \cdot nF)^{n'}$ oder $(VOF_3 \cdot nF)^{n'}$ nachgewiesen wird, verliert die Frage jede Bedeutung, ob das Fluor mit dem Vanadium oder den Metallen gebunden ist. Wahrscheinlich geht aber die Hydrolyse so weit, daß auch H_2F_2 und Vanadinsäure in diesen Lösungen vorhanden sind.

Ephraim[119]) suchte ein Gesetz aufzustellen über die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Halogendoppelsalze und besonders der Vanadinfluoride und Oxyfluoride von der Größe der Atome. Nach dieser Regel ist die Anzahl der addierten Metallfluoridmoleküle desto kleiner, je größer das Atomgewicht des positiven Metalls ist. So ist es z. B. nicht gelungen, eine dem Ammonsalz $3\,NH_4F \cdot VO_2F$ entsprechende Kaliumverbindung darzustellen, während das K-Salz mit 2 KF bekannt ist. Auch die schweren Metallsalze schließen sich dem Typus $2\,KF \cdot VO_2F$ an.

Solche Regelmäßigkeiten, welche man auch bei den Doppelfluoriden des drei- und vierwertigen Vanadiums und bei den Doppelsalzen von $NbOF_3$ und TaF_5 beobachten kann, scheinen ihren Grund in den räumlichen Verhältnissen des Molekülbaues zu haben.

Es sind verschiedene Typen von Fluoxyvanadaten $VOF_3 \cdot Me^IF$ $2\,VOF_3 \cdot 3\,Me\,F$, $VO_2F \cdot 3\,Me^IF$, $2\,VO_2F \cdot 3\,Me^IF$ und $VO_2FM^{II}F_2$ bekannt, die man erhält, wenn man zur Lösung von V_2O_5 in HF die Metallfluoride oder die Metallcarbonate hinzusetzt. Durch Einengen der so erhaltenen Lösungen kristallisieren die Doppelsalze aus, welche je nach dem Mengenverhältnisse und der Konzentration der Komponenten und je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Zusammensetzung zeigen können. Auch durch Umkristallisieren eines Fluovanadats kann ein anderes, gewöhnlich unter Abspaltung eines Teiles des Metallfluorids entstehen, was auf geringe Komplexbeständigkeit deutet. In anderen Fällen scheint es dagegen, daß komplexe Ionen in der Lösung beständig sind. So kann z. B. $BaF_2 \cdot VO_2F$ durch Doppelumsetzung aus der Lösung des entsprechenden Kaliumsalzes mit $BaCl_2$ erhalten werden.

Doppelsalze des VOF_3. — $2\,KF \cdot VOF_3$. Kleine vierseitige Prismen, welche sich an der Luft sowie bei 100° und über Schwefelsäure leicht zersetzen (Petersen[41])). Es konnte von Piccini und Giorgis in reinem Zustande nicht erhalten werden. Von diesen Forschern wurde auch die Angabe von Petersen nicht bestätigt, nach welcher sich aus der Mutterlauge dieses Salzes die in Wasser lösliche und in mikroskopischen Nadeln kristallisierte Verbindung $4\,KF \cdot VF_5 \cdot VOF_3$ abscheidet.

$3\,KF \cdot 2\,VOF_3$ entsteht nach Petersen[41]) in kleinen Nädeln, wenn man $2\,KF \cdot VOF_3$ mit wenig kaltem Wasser behandelt.

$3\,NH_4F \cdot 2\,VOF_3 \cdot H_2O$ kristallisiert in nadelförmigen, schwach gelblichen, seidenglänzenden Prismen, welche nicht umkristallisierbar und leicht zersetzlich sind, beim Eindampfen der Lösung von $3\,NH_4F \cdot VO_2F$ in 10 prozentiger H_2F_2 (Piccini und Giorgis[53])). Wahrscheinlich ist auch das in derselben Weise von Petersen erhaltene $3\,HF \cdot 9\,NH_4F \cdot 5\,VOF_3$ damit identisch. Das wasserfreie $3\,NH_4F \cdot 2\,VOF_3$, welches von Baker[73b]) beschrieben wurde, war nach Piccini und Giorgis ein Gemisch von verschiedenen Verbindungen. Zu den Doppelfluoriden des VOF_3 kann auch das Salz $3\,KF \cdot HF \cdot 2\,VOF_3$ gezählt werden, welches nach Petersen aus Lösungen von $2\,KF \cdot VOF_3$ und von $2\,KF \cdot VF_5 \cdot VOF_3$ beim Eindampfen auf dem Wasserbade entsteht und farblose, seidenglänzende Prismen bildet. Diese Substanz, welcher auch die Formeln $3\,KF \cdot VF_5 \cdot VOF_3$ und $3\,KHF_2 \cdot 2\,VOF_3$ zugeschrieben wurde, ist ebenfalls von Piccini und Giorgis erhalten worden, welche aber bloß das Verhältnis $2\,V : 3\,K$ feststellen konnten.

Es sind noch andere Fluoxyvanadate beschrieben worden, in welchen beide Oxyfluoride VOF_3 und VO_2F in derselben Molekel mit Metallfluoriden gebunden sind. So soll nach Petersen das Salz $4\,KF \cdot VOF_3 \cdot VO_2F$ auf Zusatz einer Lösung von V_2O_5 in HF zu einer kochenden Fluorkaliumlösung entstehen. Die Existenz dieses Salzes ist aber zweifelhaft. Dasselbe gilt auch für $3\,NaF \cdot VOF_3 \cdot VO_2F \cdot H_2O$, welches von Piccini und Giorgis angeblich erhalten wurde. Die Substanz, welche tafelförmige, voluminöse, weißgelbliche Prismen bildet, ist aber so zersetzlich, daß die Analyse des trockenen Produkts mit der Formel keine übereinstimmenden Ergebnisse liefern konnte.

Doppelsalze des VO_2F. $3\,NH_4F \cdot VO_2F$. Oktaedrisches Ammonfluoxyvanadat entsteht 1. durch Oxydation von Lösungen des $3\,NH_4F \cdot VOF_2$; 2. durch Zusatz von Ammonfluorid zu einer Lösung von $3\,NH_4F \cdot 2\,VO_2F$ oder 3. durch Neutralisation der Lösung von V_2O_5 in HF mit NH_3. Große goldgelbe Nadeln (Petersen[41])), oktaetrische gelbe Kristalle (Piccini, Giorgis), welche nach Bucca die Flächen (100) und abnormes optisches Verhalten zeigen. Sie gehören nach Petersen dem trimetrischen System an. Es kann im Vakuum umkristallisiert werden. Baker hatte irrtümlicherweise dieser Verbindung die Formel $12\,NH_4F \cdot V_2O_5 \cdot VOF_3$ zugeschrieben.

$3\,NH_4F \cdot 2\,VO_2F$. Lamellenförmiges Ammoniumfluoxyvanadat. Es kann ebenfalls nach verschiedenen Methoden dargestellt werden. 1. Beim Erkalten der auf dem Wasserboden eingeengten Lösung des $3\,NH_4F \cdot VO_2F$. 2. Durch Zusatz der berechneten Mengen NH_4F zu einer Lösung von V_2O_5 oder Ammoniummetavanadat in nicht zu viel H_2F_2. Gelblichweiße perlmutterglänzende Lamellen. In Wasser mit gelber, in H_2F_2-Lösung mit schwachgelber Farbe löslich, aus Wasser umkristallisierbar (Piccini und Giorgis). Die Substanz, welcher Petersen[41]) die Formel $7\,NH_4F \cdot HF \cdot 4\,VO_2F$ zugeschrieben hatte, war wahrscheinlich mit diesem Salz identisch (Baker[73c])). hat das Monohydrat derselben Verbindung in gelblichen Platten dargestellt.

$3\,KF \cdot 2\,VO_2F$. Lamellenförmiges Kaliumfluoxyvanadat. Wurde zuerst von Backer dargestellt, welcher ihm die Formel $6\,KF \cdot V_2O_5 \cdot 2\,VOF_3 \cdot 2\,H_2O$ zugewiesen hat. Nach Petersen kommt dem Salz von Baker die Formel $3\,KF \cdot 2\,VO_2F$ zu. Das wasserfreie Salz wurde von Piccini und Giorgis durch Auflösen von Vanadinsäure in einer mit H_2F_2 angesäuerten KF-Lösung dargestellt. Es entsteht auch beim Umkristallisieren von $2\,KF \cdot VO_2F$

in Wasser. Gelbliche, perlmutterglänzende Lamellen, welche selbst bei 100° beständig, und in Wasser mit intensiver gelber Farbe löslich sind.

$2\,KF \cdot VO_2F$. Kaliumvanadiumdioxyfluorid. Es bildet sich beim Abkühlen der durch KOH fast vollständig neutralisierten Lösung von V_2O_5 in HF oder auf Zusatz einer V_2O_5-Lösung zu einer warmen KF-Lösung oder durch Eindampfen einer Lösung von V_2O_5 in angesäuerter KF-Lösung (Petersen). Nach Ephraim[87a]) entsteht das Salz auch beim Umkristallisieren von $3\,KF \cdot VO_2F$ aus einer KF-Lösung oder beim Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit KF. Es bildet sechsseitige weiße Prismen. Es ist in konzentrierter KF-Lösung farblos und wird bei Gegenwart von Wasser stark gelb, indem das Salz in KF und $3\,KF \cdot 2\,VO_2F$ zerfällt. Es ist in Wasser leichtlöslich und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden.

Nach Petersen soll aus der Lösung von V_2O_5 in NH_4F auch das Doppelfluorid $NH_4F \cdot VO_2F$ entstehen, während nach Ditte sich auf diese Weise die Verbindungen $V_2O_5 \cdot 2\,NH_4F \cdot 4\,H_2O$, $V_2O_5 \cdot NH_4F$, $V_2O_5 \cdot 4\,NH_4F \cdot 4\,H_2O$ bilden.[116a])

$BaF_2 \cdot VO_2F$ wurde durch Umsetzung der Lösung von $2\,KF \cdot VO_2F$ mit $BaCl_2$ erhalten. Schweres, hellgelbes, in Wasser unlösliches Pulver (Ephraim[87a])).

$ZnF_2 \cdot VO_2F \cdot 7\,H_2O$ scheidet sich in gelben trimetrischen harten Prismen aus der eingedampften Lösung von äquivalenten Mengen V_2O_5 und $ZnCO_3$ in wäßrigem H_2F_2 ab (Piccini und Giorgis). Petersen[41]) hatte schon wahrscheinlich gemacht, daß die obige Formel dem von Baker beschriebenen $ZnF_2 \cdot ZnO \cdot 2\,VOF_3 \cdot 14\,H_2O$ zukommt. Das Salz ist mit $ZnF_2 \cdot VOF_2 \cdot 7\,H_2O$ und $ZnF_2 \cdot VF_3 \cdot 7\,H_2O$ isomorph.

Nach Ditte[116a,b]) soll außerdem eine Reihe von Kalium- und Natriumverbindungen der Zusammensetzung $nV_2O_5 \cdot mMF \cdot H_2O$ wie z. B. $KF \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 5H_2O$ — $2KF \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 6\,H_2O$ — $3V_2O_5 \cdot 2NaF \cdot 18\,H_2O$ — $V_2O_5 \cdot 4\,NaF \cdot 3H_2O$ etc., durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit den entsprechenden Alkalifluoriden entstehen. Ephraim[87a]) hat jedoch nachgewiesen, daß durch Umkristallisieren der Lösungen dieser Schmelze anstatt der Ditteschen Salze die bekannte Verbindung $2\,KF \cdot VO_2F$ oder eventuell ihr Umwandlungsprodukt entsteht. Nach Ephraim kann die Reaktion, welche sich beim Zusammenschmelzen von KF mit V_2O_5 vollzieht, durch die Gleichung $6\,KF + V_2O_5 = 2\,(2\,KF \cdot VO_2F) + K_2O$ ausgedrückt werden. Bei Anwendung von ungenügender Menge KF treten neben den Kaliumoxyfluoriden $3\,KF \cdot 2\,VOF$ und $2KF \cdot VO_2F$ auch Säurevanadate auf, von denen Ephraim $K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4\,H_2O$ und $2\,K_2O \cdot 9\,V_2O_5$ gewonnen hat.[119])

Doppelsalze des Vanadiumoxytrichlorids $VOCl_3$. Von Ephraim[87]) angestellte Versuche, die den beschriebenen Fluoxyvanadaten entsprechenden Chlorverbindungen darzustellen, sind erfolglos geblieben. Es scheint zwar, daß durch Behandeln der Lösung von $2\,KF \cdot VO_2F$ mit $CaCl_2$ die Reaktion $2\,(CaF_2 \cdot VO_2F) + 3\,CaCl_2 = 2\,(CaCl_2 \cdot VOCl_3)$ erfolgt, die gebildete Verbindung ist aber nicht schwerlöslich genug, so daß sie unter Abscheidung der hydrolytisch entstehenden roten Vanadinsäure zerfällt.

Es ist dagegen Koppel, Goldmann und Kaufmann[51, 63]) gelungen, aus wasserfreien Lösungsmitteln Doppelverbindungen mit Chlorhydraten von organischen Basen darzustellen.

$VOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$. Vanadiumoxytrichloridpyridinchlorid entsteht aus einer gesättigten Lösung von V_2O_5 in alkoholischer wasserfreier Salz-

säure, welcher Pyridinchlorhydrat zugesetzt wurde, bei mehrtägigem Stehen neben H_2SO_4. Lange, grünbraunschillernde Nadeln.

Aus derselben Lösung kristallisiert leichter dieselbe Verbindung mit 1 Mol Alkohol in kleinen Nädelchen aus $VOCl_3 \cdot C_5H_5NHCl \cdot C_2H_5OH$.

Auch in der essigsauren Lösung von $VOCl_3$ bildet Pyridinchlorhydrat komplizierte Doppelverbindungen, welchen aber keine einfache Formel zukommt.

Chinolinchlorhydrat fällt ebenfalls aus alkoholischen Lösungen $VOCl_3$, eine braune, klebrige Masse, welche aber nicht analysiert werden konnte.

Es gelang auch nicht, kristallisierte Doppelverbindungen des $VOCl_3$ mit $POCl_3$, PCl_5, $SbCl_3$ und $SbCl_5$ darzustellen.

Versuche, Verbindungen des $VOBr_3$ mit Pyridin- und Chinolinbromhydrat zu erhalten, sind ebenfalls erfolglos geblieben; vom Oxytribromid ist überhaupt kein Doppelsalz bekannt.

Doppelsalze des Vanadiumpentasulfids und der Oxysulfide: Sulfo- und Sulfooxyvanadate. Die Fähigkeit, welche die Sulfide des fünfwertigen Vanadiums in Analogie mit den Arsen- und Antimonpentasulfiden besitzen, sich mit anderen Metallsulfiden, unter Bildung von Sulfosalzen oder Thiovanadaten, zu vereinigen, ist schon seit einer Beobachtung von Berzelius[6]) bekannt; dieser beobachtete, daß die von ihm erhaltenen Schwefelverbindungen in Schwefelalkalilösungen mit purpurner oder braunroter Farbe löslich waren. Auch durch Zusammenschmelzen von vanadiumhaltigen Materialien mit K_2CO_3 und Schwefel erhielt Berzelius ein kristallinisches Kaliumsulfosalz. Norblad[120]) war es ebenfalls gelungen, auf ähnliche Weise ein Natriumsulfosalz darzustellen. Es war auch bekannt, daß Erdalkalisulfosalze existierten, welche weniger löslich als die entsprechenden Alkaliverbindungen waren. Diese Verbindungen wurden von Krüß und Ohnmais[121]) näher studiert. Die meisten von ihnen lassen sich von Oxysulfiden ableiten. Werden diese Salze als Vanadate betrachtet, in denen der Sauerstoff in verschiedenem Verhältnis durch Schwefel ersetzt wird, so findet man, daß die Sulfovanadate nach dem Typus der Ortho- und der Pyrovanadate gebaut sind. Bei den ersten Salzen kommen die dreiwertigen Anionen $(VS_4)'''$ $(VOS_3)'''$ und $(VO_3S)'''$ vor, welche mit den $(AsS_4)'''$ und $(SbS_4)'''$-Ionen der Thioarseniaten und der Thioantimoniaten vergleichbar sind.

Die Pyrooxysulfovanadate enthalten dagegen die vierwertigen Anionen $(V_2S_6O)''''$ $(V_2S_5O_2)''''$ und $(V_2S_2O_5)''''$.

Diesen verschiedenen komplexen Ionen entsprechen verschiedene Farben der Salzlösungen.

Die Lösungen der Sulfovanadate sind stets, besonders aber in der Hitze leicht zersetzlich, sie entstehen durch Einwirkung von H_2S oder von Alkalisulfiden auf Lösungen der entsprechenden Vanadate. Diese Salze sind kristallinisch und gewöhnlich in der Hitze beständig. Die Alkalisulfovanadate sind leicht, diejenigen der Schwermetalle kaum löslich.

Orthosulfovanadate. $(NH_4)_3 \cdot VS_4$ Ammoniumorthosulfovanadat, entsteht durch Einwirkung von H_2S auf eine ammoniakalische NH_4VO_3-Lösung oder auf Zusatz von $(NH_4)_2S$ zu Lösungen von $Na_4V_2O_7$ oder KVO_3. Rhombische, permanganatähnliche, leicht zersetzliche Prismen vom sp. Gew. 1,6202. In Wasser leicht löslich unter Bildung einer intensiv violett gefärbten, leicht zersetzlichen Lösung, welche durch Alkohol niedergeschlagen wird. Die entsprechenden Erdalkalimetallsalze sind leicht löslich. Von Schwer-

metallsalzen werden aus der Lösung Gemische von Sulfiden und Sulfosalzen niedergeschlagen.[121])

$Na_3(VS_3O) \cdot 5 H_2O$, kleine, dunkelrotbraune, an der Luft zersetzliche Kristalle, welche in der Hitze Wasser verlieren, ohne sich zu verändern.[121]) Auf trockenem Wege wurde auch das wasserfreie Salz erhalten.[122, 123])

$Na_3(VSO_3) \cdot 10 H_2O$ wird von Alkohol aus der mit NaSH versetzten konzentrierten Lösung vom $Na_4V_2O_7$ ölförmig ausgeschieden. Orangegelbe, leicht schmelzbare Krusten vom sp. Gew. 1,7727. Es ist selbst bei Rotglut beständig.[121])

Pyrosulfovanadate. $(NH_4)_4 \cdot V_2S_6O$ scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der mit H_2S gesättigten ammoniakalischen NH_4VO_3-Lösung ab; verhält sich dem $(NH_4)_3VS_4$ analog. Dunkelrote, in Wasser mit kirschroter Farbe lösliche Kristalle. Sp. Gew. 1,7155.[121])

$K_4(V_2S_6O)$ entsteht in analoger Weise. Permanganatähnliche Kristalle vom sp. G. 2,1443, welche in Wasser mit intensiv roter Farbe löslich sind. Es bildet auch ein Hydrat mit $1\frac{1}{2}$ Mol H_2O und Mischkristalle mit dem Ammonsalze.[121])

$Na_4(V_2S_5O_2)$ entsteht durch Einwirkung von H_2S auf das geschmolzene entsprechende Natriumpyrovanadat. Es bildet eine permanganatähnliche, leicht schmelzbare Masse, deren purpurne Lösung sich bald unter Bildung von $Na_4V_2O_3S_4$ entfärbt (Locke[123])).

$Pb_2(V_2S_2O_5)$ entsteht in analoger Weise und bildet ein schwarzes, glänzendes, kristallinisches Pulver.[123])

Die folgenden Verbindungen können als Salze der S. 742 beschriebenen komplexen Säure des Vanadinsäureanhydrids mit anderen Säureanhydriden betrachtet werden. Daher lassen sich diese Verbindungen auch zu der großen Klasse der komplexen Vanadinphosphate, Vanadinarsenate, Vanadinmolybdate, Vanadinwolframate rechnen.

Ammoniumvanadinjodat, $3(NH_4)_2O \cdot 2 V_2O_5 \cdot 5 J_2O_5 \cdot 20 H_2O$, wurde von Ditte[65d]) aus der Lösung von V_2O_5 in Ammoniumbijodat erhalten und bildet gelbe, leicht lösliche Blättchen.

Komplexe Vanadinsulfate. Es sind zwei Salze der Formel $Me_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot xH_2O$ durch Einwirkung von Alkalisulfaten auf die Lösung von $V_2O_5 \cdot 3 SO_3$ erhalten worden, welche als Doppelsalze von $V_2O_5 \cdot SO_3$ mit $Me^I_2SO_4$ oder als Salze der komplexen Säure $H_2(V_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot O)$ betrachtet werden können. Die Stabilität der komplexen Anionen dieser Salze ist noch nicht untersucht worden. Auch andere fünfwertige Elemente bilden analoge Verbindungen, z. B. $2 K_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot H_2O$ und $2 (NH_4)_2O \cdot N_2O_5 \cdot 2 SO_3OH$ (Jacquelain, Friedheim), $2 K_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot 3 H_2O$, $2 K_2O \cdot As_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot 3 H_2O$, $2 K_2O \cdot J_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot H_2O$.

$K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2 SO_3 \cdot 6 H_2O$ scheint zuerst von Berzelius[6]) durch freiwilliges Eindunsten einer schwefelsauren Lösung von Kaliumvanadat erhalten worden zu sein. Gerland[69b]) hat das Salz aus der mit K_2SO_4 versetzten Lösung des $V_2O_5 \cdot 3 SO_3$ dargestellt. Es bildet bernsteingelbe Kristalle oder eine traubige Masse oder gelbe unkristallinische Körner. Durch lange Einwirkung von Wasser, in welchem es wenig löslich ist, wird das Salz zersetzt, unter Bildung einer gelben Lösung und eines braunen Schlammes. Berzelius hat das Salz als Doppelsulfat von Kalium und Vanadinsäure bezeichnet. Gerland hat ihm die Formel $V_2O_2\left[\begin{matrix}O_2K_2\\(O_2SO_2)_2\end{matrix}\right]$ zugeschrieben, und

Münzig[184]), der ebenfalls diese Verbindung darstellte, betrachtet sie als ein Doppelsalz des Kaliumvanadats $KVO_3 \cdot K_2SO_4 \cdot V_2O_5 \cdot 2\,SO_3 \cdot 9\,K_2O$.

$(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot 2\,SO_3 \cdot 4\,H_2O$ (?) wurde in analoger Weise von Gerland[69b]) in rotbraunen, aus vereinigten Nadeln bestehenden warzigen Gebilden erhalten. Es wird ebenfalls vom Wasser zersetzt. Es kann als Salz einer komplexen Säure $H_2(V_2O_6 \cdot 2\,SO_3)^{II}$ angesehen werden.

Vanadinoxalate oder Oxalovanadate. Die Entstehung von kristallinischen Substanzen in den gelben Lösungen von Vanadinsäure oder von Alkalivanadaten in Alkalioxalaten wurde von Halberstadt[186]) erwähnt. Näher wurden die so entstandenen Verbindungen erst 1893 von Rosenheim untersucht. Durch Einwirkung von Vanadinsäure auf siedende Lösungen von Alkalivanadaten oder durch Digerieren von 1 Mol normalem Vanadat mit 2 Mol saurem Oxalat entstehen mit den eingeengten Lösungen in großen gelben Prismen (neben roten Vanadaten) Verbindungen des Typus $3\,Me^I_2O \cdot V_2O_5 \cdot 4\,C_2O_3 \cdot xH_2O$, welche mechanisch ausgesucht und umkristallisiert wurden. Sie sind von Rosenheim als Kondensationsprodukte und Abkömmlinge der Orthovanadinsäure betrachtet worden. Dementsprechend wurde für diese Salze die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix} M^IO \\ M^IO \end{matrix} > V_2O_2 = (OOC \cdot COOM^I)_4 \cdot x\,H_2O$$

von ihm aufgestellt. Das Verhalten der Lösungen dieser Verbindungen hat aber gezeigt, daß sie Salze einer komplexen dreibasischen Säure sind, welche formuliert wurde als: $M^IOVO:(OOC - COOM^I)_2 \cdot x\,H_2O$.

Die Beständigkeit des komplexen Anions wurde auch dadurch bewiesen, daß aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Umsetzung mit $BaCl_2$ das entsprechende Bariumsalz entsteht.

$3\,Na^{\cdot}(VO_2 = (C_2O_4)_2)'''$ mit 3 oder $7\,H_2O$ (Rosenheim[187])). Die Werte der molekularen Leitfähigkeit, welche von J. Koppel bestimmt und von Rosenheim wiedergegeben[188]) wurden, zeigen, daß es sich um ein Salz einer dreibasischen Säure handelt:

(Die Zahlen sind wahrscheinlich in reziproken Siemens ausgedrückt, näheres ist nicht angegeben.)

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 30{,}5$
$\Lambda =$	79,5	87,0	94,7	101,2	108,2	110,0	$t = 25^0$

$3\,K^{\cdot}(VO_2 = (C_2O_4)_2)''' \cdot 3\,H_2O$ (Rosenheim[187])).

Leitfähigkeit der wäßrigen Lösungen

nach Rosenheim[189])

$v =$	250	500	1000	2000
$\Lambda =$	113,7	119,7	123,5	126,8

nach J. Koppel[188])

$v =$	32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 34{,}4$
$\Lambda =$	88,7	101,7	108,7	114,1	120,0	123,1	$t = 25^0$

Auch diese Angaben bestätigen die Annahme, daß hier ein neutrales Salz einer dreiwertigen Säure vorliegt.

$(NH_4)_3(VO_2(C_2O_4)_2) \cdot 2\,H_2O$ ist wahrscheinlich identisch mit dem Salze, welchem Ditte[65d]) die Formel $8(NH_4)_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 2\,C_2H_2O_4 \cdot 12\,H_2O$ zuschrieb.[187]) Rosenheim[189]) hat bei der Untersuchung der wäßrigen Lösung folgende Werte für die Überführungszahlen des komplexen Anions erhalten:

$n = \begin{cases} 0,36 \\ 0,39 \end{cases}$ aus der Bestimmung des C_2O_3; $= 0,36$ aus V_2O_5.

Die Übereinstimmung dieser Werte zeigt, daß das Vanadin quantitativ in Komplexbindung mit dem Oxalsäureanhydrid wandert. Dafür sprechen auch die von Koppel[188]) erhaltenen Werte der molekularen Leitfähigkeit des $NH_4O \cdot OV \cdot (C_2O_4NH_4)_2 \cdot 2H_2O$.

v = 32	64	128	256	512	1024	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 28,1$
Λ = 85,7	93,6	100,3	106,5	110,0	113,8	t = 25

$3BaO \cdot V_2O_5 \cdot 4C_2O_3 \cdot 15H_2O$. Gelbe Nadeln, welche sich zu kugeligen Aggregaten vereinigen (Itzig[188])).

Die Vanadinsäure ist auch fähig, komplexe Verbindungen unter Anlagerung von Oxyden vierwertiger Elemente zu bilden. Zu diesen komplexen Salzen gehört vielleicht der natürlich vorkommende Ardennit $(SiO_2)_2$ (V, As$)_2O_5$ [(Al, Fe$)_2O_3]_5$ [(Mn, Mg, Ca, Fe)O$]_{10}$ [$H_2O]_6$.

Künstlich wurden von Prandtl[123a]) Verbindungen der Vanadinsäure mit dem Selenigsäureanhydrid erhalten: Vanadinselenigsäure $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4H_2O \cdot 6H_2O$ und ihr Ammoniumsalz $3V_2O_5 \cdot 4SeO_2 \cdot 4(NH_4)_2O \cdot 13H_2O$, das rote Kaliumvanadinselenit $6V_2O_5 \cdot 5SeO_2 \cdot 4K_2O \cdot 13H_2O$, das gelbe Ammoniumvanadinselenit $3V_2O_5 \cdot 6SeO_2 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 2H_2O$ und das entsprechende gelbe Kaliumsalz $3V_2O_5 \cdot 6SeO_2 \cdot 3K_2O$ sowie $V_2O_5 \cdot 2SeO_2 \cdot K_2O$.

Mit diesen vergleichbar ist das an anderer Stelle erwähnte Natriumstannivanadat $V_2O_5 \cdot 4SnO_2 \cdot Na_2O \cdot xH_2O$. Ähnliche Verbindungen sollen auch mit TeO_2 entstehen (Prandtl[132a])).

Vanadate. Es wurde schon betont, daß sich V_2O_5 wie ein Säureanhydrid verhält. Seine wäßrigen Lösungen zeigen in der Tat saure Reaktion und obwohl ein Hydrat der Vanadinsäure in fester Form noch nicht mit Sicherheit bekannt ist, so konnten doch Lösungen erhalten werden, in welchen das Vorhandensein eines Hydrats des V_2O_5, das das Verhalten einer starken tetrabasischen Säure besitzt, bewiesen wurde (S. 742). Aus den Lösungen von V_2O_5 in Alkalilaugen oder durch Einwirkung von Metallverbindungen auf das Anhydrid wurde aber eine große Reihe von bestimmten Verbindungen gewonnen, welche als Salze von verschiedenen Vanadinsäuren zu betrachten sind und deshalb Vanadate genannt werden.

Die Mannigfaltigkeit der Zusammensetzungsformen bildet eine charakteristische Eigentümlichkeit der Vanadate. Neben den einfachsten Typen, welche bereits von Roscoe mit den Ortho-, Meta- und Pyro-Phosphaten verglichen wurden, kommt noch eine große Reihe von Vanadaten vor, welche bei den Phosphaten, Arsenaten und Antimonaten kein Analogon finden. Aber auch weitere Unterschiede zwischen Phosphor- und Vanadinsäure bestehen. Während die Ortho-, Meta- und Pyrophosphate durch Neutralisation der entsprechenden Säuren entstehen, genügt es, zur Bildung der verschiedenen Vanadate auf V_2O_5 oder auf irgendeines seiner unbeständigen Hydrate die richtige Menge Basis einwirken zu lassen. Die Einstellung der Hydratationsgleichgewichte erfolgt meist überaus leicht, und die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Boraten.

Das einfachste Vanadation, VO_3', zeigt große Neigung, Sauerstoffatome oder V_2O_5-Moleküle zu addieren, um stärker zu werden, ein Vorgang, der unter Einwirkung von H·-Ionen stattfindet, wie im Falle der Chrom-, Molybdän-

und Wolframsäure; so entstehen kondensierte oder Poly-Vanadate, welche uneigentlich als saure Vanadate bezeichnet werden.

Andererseits bedingt die Schwäche und die Unbeständigkeit der Vanadationen, daß diese Salze in wäßriger Lösung anders dissoziieren, als aus der Zusammensetzung der festen Verbindungen zu erwarten wäre. So kommt es, daß aus der Lösung eines Vanadats durch Umsetzung mit andern Metallsalzen oder durch Konzentrierung Vanadate von verschiedenen Typen entstehen. Die Zusammensetzung der festen Salze erlaubt daher nicht, den Typus der Vanadationen anzugeben, welche in den Lösungen vorwiegen.

So kann auch das Bedenken entstehen, ob manche mit Wasser kristallisierenden Vanadate nicht als saure Salze von anderen Anionen zu betrachten sind, so z. B. könnten einige als Metavanadate oder Pyrovanadate betrachtete Salze ebensogut sauere Orthovanadate sein oder umgekehrt.*)

Düllberg hat aber in neuester Zeit die Frage nach dem Molekularzustand von Vanadatlösungen auf Grund physikalisch-chemischer Messungen zum Teil für eine Reihe von Fällen aufgeklärt. Da wir jedoch bis jetzt nicht immer entscheiden können, weche Arten von Ionen in Lösung vorhanden sind oder vorwiegen, erscheint es vorläufig besser, die Vanadate nur nach den aus ihrer Zusammensetzung abgeleiteten einfachsten Verhältnissen $R^I_2O : V_2O_5$ anzuordnen und die rationellen Ionenformeln nur in den Fällen anzugeben, wo sichere Angaben vorliegen.

Allgemeine Eigenschaften der Vanadate. Alle Vanadate geben mit Tanninlösungen eine schwarze Färbung. Berzelius[6]) benutzte diese Reaktion zur Darstellung einer waschechten Schreibtinte. Die Vanadate wirken oxydierend, z. B. auf Anilinsalze unter Bildung von Anilinschwarz und Vanadylsalzen. Bei Anwesenheit von Chlorat ist es möglich, mit geringen Mengen von Vanadaten beträchtliche Mengen von Anilinschwarz darzustellen (siehe S. 697), was in der Anilinfärberei Anwendung gefunden hat. Die meisten Vanadate sind in Alkohol unlöslich. Die Alkali- und Erdalkalivanadate sind kristallinisch, weiß, gelb oder rot gefärbt und die Alkalisalze gewöhnlich in Wasser leicht löslich. Auf Zusatz von festen Ammoniumsalzen zu Alkalivanadatlösungen wird das Ammonmetavanadat in Kristallkörnchen oder als weißes Pulver niedergeschlagen.

Die Alkalivanadate besitzen die eigentümliche Eigenschaft, nach dem Schmelzen beim Erstarren Sauerstoff, wie das Silber oder die Bleiglätte, unter

---

*) So scheint die Klassifikation der Vanadate, welche von Rammelsberg[83]) vorgeschlagen wurde, mit den modernen Anschauungen über die Konstitution der Salze nicht vereinbar zu sein und auf unsicheren Grundlagen zu fußen. Nach Rammelsberg wurden nämlich als selbständige Sättigungsstufen nur folgende angenommen:

Die basischen Vanadate: $R^I_8V_2O_9$ — (Viertelvanadate); $R^I_3VO_4$ (Drittelvanadate); $R^I_4V_2O_7$ (Halbvanadate).

Die normalen oder einfachen Vanadate: R^IVO_3.

Die sauren Vanadate: $R^I_2V_4O_{11}$ (Zweifachvandate); $R^I_2V_3O_8$ (Dreifachvanadate).

Die übrigen Vanadate wurden von Rammelsberg als Verbindungen von zweien dieser Typen betrachtet. So werden z. B. die Zweidrittelvanadate $3\,R^I_2O\,.\,2\,V_2O_5$ als Verbindungen von $R^I_2O\,.\,V_2O_5$ mit $2\,R^I_2O\,.\,V_2O_5$, die Fünfdrittelvanadate $3\,R_2O\,.\,4\,V_2O_5$ als Verbindungen von $2\,R^I_2O\,.\,V_2O_5$ mit $R_2O\,.\,2\,V_2O_5$ etc. angesehen. Nach dieser Ansicht wurden später alle die damals bekannten und besonders durch die Untersuchungen von Berzelius[6, 124]), von Hauer[125]), Carnelley[126]), Norblad[127]), Rammelsberg[83]), Manasse[128]) und Radau[129]) dargestellten Vanadate von Michaelis[130]) zusammengestellt und angeordnet.

Spratzen abzugeben (Hautefeuille[135b]). Prandtl[152] hat auf Grund einer Beobachtung von Rammelsberg[83, 155] und eigener Versuche bemerkt, daß die Sauerstoffentwickelung von einem Reduktionsvorgang begleitet ist. Beim Erkalten tritt nämlich eine anscheinend früher noch nicht beobachtete freiwillige Dissoziation einer sauerstoffreicheren Verbindung des Vanadats in sauerstoffärmere Vanadylvanadate (siehe S. 732) und freien Sauerstoff ein; beim Erwärmen nehmen diese Verbindungen wieder Sauerstoff aus der Luft auf und scheinen als Vanadate zu schmelzen.

Vanadate des Typus $4Me^I_2O \cdot V_2O_5$ (Ditte[131]). Diese Salze, welche den höchsten beobachteten Wert des Verhältnisses $\frac{Me^I_2O}{V_2O_5}$, nämlich 4, zeigen, sind in Lösung sehr unbeständig und besitzen große Neigung, sich hydrolytisch zu zersetzen. Deshalb sind die Na- und K-Salze nur aus Lösungen von V_2O_5 in großem Alkaliüberschuß und das Lithiumsalz bloß bei Anwesenheit von größeren Mengen Lithiumcarbonat zu erhalten. Zur Gewinnung des Natrium- oder des Kaliumsalzes wird die Lösung des V_2O_5 in einem großen Alkaliüberschuß eingedampft, der zurückbleibende Sirup mit Alkohol gewaschen und in einer Kältemischung auskristallisiert. Das Na-Salz, wie das Li-Salz können aber auch aus der warmen Lösung ausgeschieden werden.

$4K_2O \cdot V_2O_5 \cdot 20H_2O$ weiße glänzende Nadeln	$4Na_2O \cdot V_2O_5 \cdot 30H_2O$ (u. $26H_2O$) weiße glänzende Nadeln
$4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$ Mikroskopische durchsichtige Kristalle	$4Li_2O \cdot V_2O_5 \cdot 14H_2O$ Voluminöse, farblose, durchsichtige Rhomboeder

Orthovanadate, $3Me^IO \cdot V_2O_5 = Me^I_3VO_4$, werden durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit den berechneten Mengen des Carbonats oder eines anderen schwachsauren Salzes des betreffenden Metalls dargestellt.

Nur das Natrium- und Kaliumsalz sind leichtlöslich in Wasser, schon das Lithiumorthovanadat ist schwerlöslich, während die übrigen Orthovanadate sich sehr wenig in Wasser lösen. Diese Löslichkeitsverhältnisse deuten auf die Schwäche des VO_4'''-Ion. Über den Molekularzustand gelöster Vanadate geben Messungen von Düllberg[111]) hinreichenden Aufschluß. Düllberg verfolgte die Änderung des Leitvermögens, welche eine Na_3VO_4-Lösung auf Zusatz von steigenden Mengen Salzsäure zeigt, um zu erfahren, welche Vorgänge in der Lösung stattfinden. Es zeigte sich, daß die beobachteten Leitfähigkeiten sich anfänglich mit der Zeit ändern, jedoch nach 24 Stunden stets einen konstanten Wert angenommen haben. Das endgültige Gleichgewicht stellt sich also in den Lösungen nicht momentan nach dem Zufügen der Säure ein. Dem entspricht auch das Auftreten einer vorübergehenden Gelbfärbung beim Zugeben der Säure. Erst bei einer gewissen Säurekonzentration bleibt die gelbe Farbe der Lösung bestehen. Wie weitere Untersuchungen zeigten (s. oben), beruht die Gelbfärbung auf einer vorübergehenden Bildung von sauren Hexavanadationen HV_6O_{17}''', die sich jedoch im allgemeinen bald zersetzen, indem sich das endgültige Gleichgewicht allmählich einstellt. Die Messungsresultate sind in den folgenden Kurven nach Düllberg graphisch dargestellt. Die punktierten Kurven geben den Gang der Leitfähigkeit für soeben mit Säure versetzte Vanadatlösungen, während die ausgezogenen Kurven den endgültigen Leitfähigkeiten nach 24stündigem Stehen der mit HCl versetzten Lösungen entsprechen. Die

ersteren haben keine bestimmte Bedeutung, da sie ziemlich willkürlich herausgegriffene, noch veränderliche Zustände darstellen. Der Verlauf der Kurve ist von der Konzentration der angewandten Na_3VO_4-Lösung ein wenig

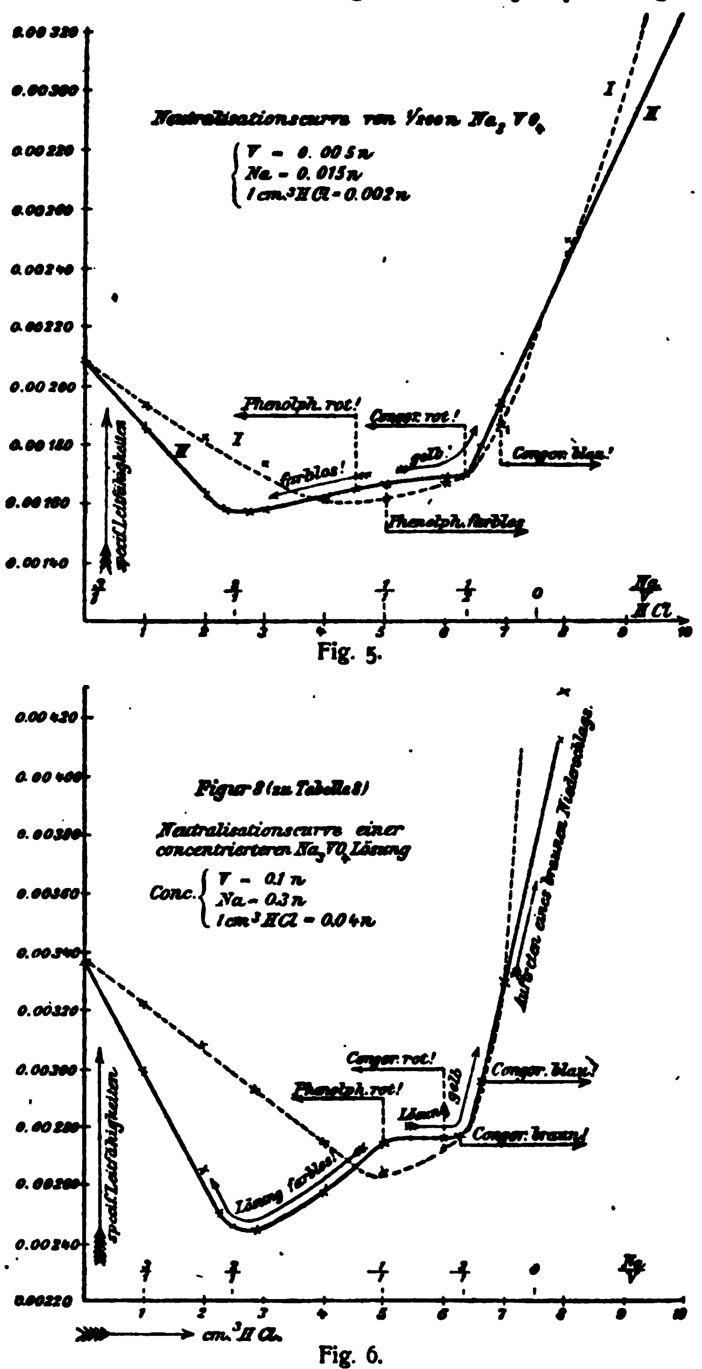


Fig. 5.

Fig. 6.

abhängig. Wir müssen daraus schließen, daß der Molekularzustand der Vanadatlösungen von der Verdünnung abhängig ist. Dies ist in der Tat beim Metavanadat (s. u.) durch Leitfähigkeitsmessungen sichergestellt worden.

Die Messungsresultate sind den Kurven leicht zu entnehmen und finden sich bei Düllberg[111]) auch tabellarisch geordnet.

Aus dem Vergleich der beiden Kurven sieht man, daß sie sich in dem zwischen den Punkten 2, 5 und 6,25 liegenden mittleren Teil unterscheiden. In diesem Intervall ist also die Art der eintretenden Umwandlungen von der Konzentration des Vanadats abhängig.

Betrachtet man zunächst die Kurve der konzentrierteren Lösung, so sieht man drei Richtungsänderungen, und zwar in den Punkten, wo die Verhältnisse zwischen Natrium und Vanadium 2:1, 1:1 und 1:2 sind. Die Kurve zerfällt folglich in vier Abschnitte, von denen jeder einem bestimmten Vorgang entspricht. Da die Lösung bei 0 cm³ HCl stark alkalisch reagiert, und auch die Leitfähigkeit von 0 bis 2,5 rasch abnimmt, so können wir hieraus schließen, daß Na_3VO_4 weitgehend hydrolytisch gespalten ist. Der erste Teil der Kurve, von Abszisse 0 bis 2,5, entspricht der Umwandlung des Vanadat- in das Pyrovanadation $2\,VO_4''' + 2\,H^{\cdot} = V_2O_7'''' + H_2O$. Bei dem ersten Knickpunkt 2,5 ist genau $^1/_3$ des Natriums neutralisiert. Der empirischen Zusammensetzung der Lösung nach könnten im Punkte 2,5 im wesentlichen die Ionen HVO_4'' anwesend sein, wie jedoch Gefrierpunktsbestimmungen (s. unten bei Pyrovanadaten) solcher Lösungen ergeben haben, müssen wir Komplexbildung nach der Gleichung $2\,HVO_4'' = V_2O_7'''' + H_2O$ annehmen.

Vom Punkte 2,5 nimmt die Leitfähigkeit zu, sehr langsam in der verdünnten Lösung, rascher in der konzentrierteren, bis zum zweiten Knickpunkt, welcher bei Abszisse 5 liegt und nur für die konzentriertere Lösung deutlich hervortritt. Die Lösung kann aber von Punkt 2,5 an nicht mehr große (aktuelle) Mengen von OH'-Ionen enthalten, da durch deren Neutralisation die Leitfähigkeit stark zurückgehen müßte, während sich in Wirklichkeit bereits eine schwache Leitfähigkeitszunahme infolge der Entstehung von Neutralsalz bemerkbar macht. Dieser zweite Teil der Kurve entspricht Lösungen, welche Pyrovanadationen neben Metavanadationen enthalten. Im Knickpunkte 5 ist das Verhältnis $Na:V = 1:1$; es könnten hier die Ionen VO_4H_2' oder VO_3' oder Polymere vorhanden sein. Kryoskopische Untersuchungen (s. unten), welche Düllberg angestellt hat, haben ergeben, daß dem Natriummetavanadat ein dreifaches Molekulargewicht zukommt, daß es also der Formel $Na_3V_3O_9$ (eventuell mit xH_2O) entspricht. Merkwürdigerweise nimmt hier für das Natriummetavanadat die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung ab, was die Verschiedenheit zwischen der Kurve für die verdünnte und für die konzentriertere Lösung zu erklären erlaubt.

Von Knickpunkt 5 bis zu Knickpunkt 6,25 nimmt die Leitfähigkeit fast nicht zu. Die Lösung, welche vorher gegen Phenolphtaleïn alkalisch war, ist von Punkt 5 ab sauer und hat nun eine beständig gelbe Farbe angenommen. Dieser Teil der Kurve entspricht Lösungen, welche Metavanadat- und Hexavanadation enthalten. Im Knickpunkt 6,25 ist nämlich das Verhältnis $V:Na = 2:1$; man wäre geneigt, anzunehmen, daß dieser Punkt der Lösung des Salzes $Na_2V_4O_{11} \cdot 9\,H_2O$, welches Roscoe dargestellt und Natriumtetravanadat genannt hat, entsprechen würde. Das ist aber nicht der Fall. Die Hexavanadinsäure ist, wie schon erwähnt, eine vierbasische Säure; unter-

sucht man, wie sich die Leitfähigkeit der Lösungen ihres Natriumsalzes $Na_4V_6O_{17}$ auf Zusatz von zunehmenden Mengen Salzsäure ändert, oder beobachtet man den Gang der Neutralisation der freien Säure durch Natronlauge, so findet man, daß die Neutralisation mit der Bildung derselben Ionen HV_6O_{17}''' praktisch beendet ist, d. h. es bildet sich ein saures Salz der Hexavanadinsäure, in welchem das Verhältnis Na : V = 1 : 2 ist und das mit dem erwähnten Salz von Roscoe gemäß seiner Farbe und seinem gleichen Zusammensetzungsverhältnis Na : V wahrscheinlich identisch ist. Die Lösungen zwischen 5 und 6,25 enthalten also $(V_3O_9)'''$- und $(HV_6O_{17})'''$-Ionen, in diesem Intervall erfolgt die Umwandlung der ersteren in die zweiten. Von Punkt 6,25 ab treten dann freie Wasserstoffionen auf und infolgedessen nimmt die Leitfähigkeit der Lösungen rasch zu; die Neutralisation ist beendet.

Bei der Zersetzung des Natriumorthovanadats durch wachsende Mengen von Salzsäure treten also, wenn man stets die Einstellung des Gleichgewichts abwartet, folgende Ionenarten auf:

$$VO_4''' \longrightarrow V_2O_7'''' \longrightarrow V_3O_9''' \longrightarrow (V_6O_{17}H)''' \longrightarrow V_2O_5.$$

Ob sie sich auch in derselben Reihenfolge bilden, läßt sich nicht sagen. Vergleicht man nämlich die Zahlen, welche Düllberg nach 24 Stunden erhalten hat, so sieht man, daß im ersteren Fall der erste Knickpunkt mit der Bildung von Metavanadationen übereinstimmt. Es scheint also, daß die Bildung der Pyrovanadationen sekundär erfolgt, d. h. durch Einwirkung der gebildeten Metavanadationen auf die noch unveränderten Orthoionen. Diese Reaktion würde eine gewisse Zeit zu ihrer Vollendung erfordern. Auch deutet die bis 6,25 nur vorübergehend auftretende Gelbfärbung dahin, daß sich stets zunächst HV_6O_{17}'''-Ionen bilden, die bald zerfallen.

Vergleichen wir die Salze der Vanadinsäuren mit denen der Phosphorsäuren, so bemerken wir vor allem die große Stabilität der verschiedenen Phosphorsäureanionen, die nur durch intensive chemische Mittel ineinander übergehen können, so daß z. B. nie ein Metaphosphat aus der Lösung eines Orthophosphats ausfallen kann. Bei der Vanadinsäure dagegen treten in meßbaren Zeiten (vgl. bei den Meta- und Pyrophosphaten) Gleichgewichtszustände ein, und es kommt sehr wohl vor, daß man aus der Lösung eines Orthovanadats Meta- und Pyrovanadate ausfällen kann, wenn nur die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen möglichen Salze entsprechend beschaffen sind.

Charakteristisch für die Orthovanadatlösungen sind folgende Reaktionen: Sie werden von Calciumionen unter Bildung von $Ca_2V_2O_7$ und $Ca(OH)_2$ gefällt. Mit Thalliumsalzen entsteht ein blaßgelber, mit Ferrosalzen ein grauer, mit Ferrisalzen ein braungelber Niederschlag.

Al-Salze liefern einen gelblichen, im Überschuß des Fällungsmittels löslichen, Mangansalze einen braungelben, Zink- und Bleisalze einen weißen Niederschlag. Die Niederschläge, welche von Nickel-, Kupfer- und Silbersalzen erzeugt werden, sind bezw. gelb, apfelgrün und orangerot gefärbt.

Von diesen Reaktionen sind nur diejenigen mit den Blei- und Silbersalzen als charakteristisch für Orthovanadationen anzusehen, da nur diese Niederschläge aus Salzen der Orthosäure bestehen. In anderen Fällen ist es zweifelhaft, ob die Metallionen die Orthovanadate oder die mit diesen im

Gleichgewichte stehenden OH'- und Pyrovanadationen niederschlagen, was natürlich von den Löslichkeitsverhältnissen der drei möglichen Verbindungen abhängt. Es wurde z. B. nachgewiesen, daß von Calciumionen nur die Fällung der OH'- und Pyrovanadationen hervorgerufen wird, nicht aber diejenigen der Vanadationen, da deren Calciumsalz löslicher ist. Das Orthovanadation ist farblos.

Es sind folgende Orthovanadate bekannt:

K_3VO_4 [120, 83]. Gelblichweiße, kristallinische Masse. $K_3VO_4 \cdot 9$ oder $12 H_2O$.[130a])

$Na_3VO_4 \cdot 16 H_2O$.[23b, 47]) Farblose Kristallnadeln. $Na_3VO_4 \cdot 12 H_2O$.[73c]) Es schmilzt bei etwa 866° (Carnelley[95])). Über die Leitfähigkeit seiner Lösungen und das Verhalten gegen Säure siehe S. 754. Düllberg[111]) hat die Bildung des Na_3VO_4 durch Einwirkung von NaOH auf die Lösung des sauren Hexavanadats $Na_3HV_6O_{17}$ durch Leitfähigkeitsmessungen verfolgt und fand, daß dieser Vorgang eine Reaktion erster Ordnung ist.

Die Differenz der in jedem Zeitpunkte beobachteten Leitfähigkeit und der niedrigsten nach Ablauf der Reaktion gefundenen, wurde als Maß des noch vorhandenen Hexavanadâts betrachtet. Die nach der Formel $nc - nc_0 = KD$ berechnete Konstante schwankt nur innerhalb der relativ engen Grenzen 0,00809 und 0,00871.

Die folgende Tabelle enthält einige der ausgeführten Messungen:

Bildung von Orthovanadat $t = 25^0$.

$Na_3HV_6O_{17}$ + so viel NaOH, daß V : Na = 1 : 3.

Konz. des $Na_3HV_6O_{17}$ = auf V bezogen: 0,0168 n, auf Na bezogen: 0,0084 n. Konz. des NaOH = 0,042 n.

Zeit in Minuten	Spez. Leitfähigkeit	Konzentration	K
0	0,009094	2613	—
89	0,007736	1265	0,00809
325	0,006668	197	0,00869
∞	0,006471	—	—

Li_3VO_4.[83]) Gelbes Pulver. $Li_3VO_4 \cdot 6 H_2O$.[131c])

Ag_3VO_4. Orangeroter Niederschlag (aus Na_3VO_4-Lösung mit $AgNO_3$) (Roscoe[23b])). Schmelzpunkt 403°—565° (Carnelley[95])).

Tl_3VO_4. Rote Masse. Löslichkeit 1:999 bei 14°, 1:574 bei 100°. Sp. G. bei 18°: 8,6. Schmelzpunkt 566° ± 1° (Carnelley[95])).

$Sr_3(VO_4)_2$. Durchsichtige, gelbe Blättchen (Ditte[132])).

$Pb_3(VO_4)_2$. Aus Na_3VO_4 und Bleizucker. Weißer Niederschlag.[23b])

$Ni_3(VO_4)_2$. Prismatische, grüne Nadeln (Ditte[132e, 131d])).

Zu den Orthovanadaten müssen noch einige Ester gerechnet werden, welche von Hall[133]) durch Einwirkung von Halogenalkylen auf das Silberorthovanadat dargestellt wurden. Es sind gelbe Flüssigkeiten, von denen die niederen Glieder im Vakuum destilliert werden können.

$(CH_3)_3VO_4$ (Orthovanadinsäuremethylester) bildet eine leicht in V_2O_5 und $(CH_3)_2O$ zersetzliche Flüssigkeit.

$(C_2H_5)_3VO_4$. Dampfdichte 200 (theoretisch 202,2). Sp. G. der Flüssigkeit bei 17,5° = 1,167. Siedet bei 120 mm Druck zwischen 149,5° und 151° Brechungsindex für die Na-Linie (Wellenlänge 5,895) = 1,481.

$(C_3H_7)_3VO_4$ Orthopropylester, $(C_4H_9)_3VO_4$ Orthobutylester, $(C_5H_{11})_3VO_4$ Orthoamylester sind leicht zersetzlich.

Komplexe Verbindungen der Orthovanadate mit Halogensalzen.

Die Orthovanadate von zweiwertigen Metallen besitzen, wie die entsprechenden Phosphate und Arsenate, die Eigenschaft, mit Halogensalzen Verbindungen einzugehen, von denen einige dem Typus des Apatits $3[Ca_3(PO_4)_2] \cdot CaCl_2$, andere dem Typus des Wagnerits $Ca_2PO_4 \cdot CaCl_2$ angehören. Mit diesen Phosphorverbindungen sind die Derivate der Orthovanadinsäure isomorph. Rammelsberg[134]) hat 1856 nachgewiesen, daß das in Kärnthen aufgefundene Vanadinbleierz $3[Pb_3(VO_4)_2] \cdot PbCl_2$ mit Pyromorphit $3Pb_3(PO_4)_2 \cdot PbCl_2$, Mimetesit $3Pb_3(AsO_4)_2 \cdot PbCl_2$ und Apatit $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ isomorph war, obwohl damals nach Berzelius dem Vanadinbleierz die Formel $PbCl_2 \cdot 3Pb_3VO_6$ irrtümlicherweise zugeschrieben wurde. Auf Grund dieser Beobachtung gelangte Rammelsberg zu der Ansicht, daß die Vanadinsäure nicht nach dem Typus der Chromsäure, wie Berzelius meinte, sondern nach demjenigen der Phosphorsäure zusammengesetzt sei, was später (1867) von Roscoe[23a]) durch die Atomgewichtsbestimmung des Vanadiums bestätigt wurde.

Der Isomorphismus des $Ca_3(VO_4)_2 \cdot CaCl_2$ mit dem als Wagnerit bezeichneten Chlorophosphat wurde von Hautefeuille[135]) wahrscheinlich gemacht und Ditte[132]) hat gezeigt, daß dieselben Isomorphieverhältnisse auch für andere künstlich dargestellte Chlor-, Brom- und Jodderivate der beiden Komplexreihen gültig sind.

Die Salze vom Typus des Wagnerits bilden rhombische Kristalle, diejenigen der Apatitreihe hexagonale Tafeln, Prismen oder Nadeln.

Diese Verbindungen wurden durch Zusammenschmelzen des V_2O_5 mit einem Überschuß der entsprechenden Metallhaloide dargestellt; manchmal werden auch entsprechende Alkalihaloide zugesetzt. Die Reinigung der entstandenen Doppelsalze kann ihrer geringen Löslichkeit wegen einfach durch Waschen der erkalteten Schmelze mit Wasser erfolgen.

Die Konstitution der Chlorvanadate $3[Me^{II}_3(VO_4)_2] \cdot Me^{II}Cl_2$ kann man sich ebenso vorstellen, wie die der Phosphorderivate $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCl_2$ und $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$.[136]) Dieser Auffassung gemäß sind diese Vanadiumapatite als Verbindungen von 3 Orthovanadinsäuremolekülen $3H_3VO_4$ mit einem Halogenwasserstoffmolekül HX anzusehen, deren 10 H-Atome durch 5 Atome von zweiwertigen Metallen ersetzt sind. Dementsprechend würde denselben die Formel $Me^{II}_5(VO_4)_3X$ zukommen, nach welcher die Vanadiumapatite als Salze des zehnwertigen Halogenorthovanadation $(VO_4)_3X^{''''''''''}$ aufgefaßt werden.

Verbindungen vom Wagnerittypus $Me^{II}X_2 \cdot M^{II}_3(VO_4)_2$.

$CaCl_2 \cdot Ca_3(VO_4)_2$. Diamantglänzende, rhombische Kristalle vom sp. G. 4,01.[135])

$CaBr_2 \cdot Ca_3(VO_4)_2$. Dünne glänzende Blättchen.[132c, 131d])

Verbindungen vom Apatittypus $Me^{II}X_2 \cdot 3[Me^{II}_3(VO_4)_2]$.

$CaBr_2 \cdot 3[Ca_3(VO_4)_2]$. Weiße, seidenglänzende Kristalle.[132c, 131d])

$CaJ_2 \cdot 3[Ca_3(VO_4)_2]$. Hexagonale, farblose Nadeln.[132c, 131d])

$SrBr_2 \cdot 3[Sr_3(VO_4)_2]$. Hexagonale Tafeln und kleine, grauweiße Prismen.[132])

$SrJ_2 \cdot 3[Sr_3(VO_4)_2]$.[132])

$BaCl_2 \cdot 3[Ba_3(VO_4)_2]$. Hexagonale, durchsichtige, grauweiße Tafeln.[135])

$BaJ_2 \cdot 3[Ba_3(VO_4)_2]$.[132d])

$CdCl_2 \cdot 3[Cd_3(VO_4)_2]$. Hexagonale, in verdünnten Säuren leicht lösliche Prismen. Sp. G. 5,264 bei 15°.[137])

$CdJ_2 \cdot 3[Cd_3(VO_4)_2]$?.[137])

$CdBr_2 \cdot 3[Cd_3(VO_4)_2]$. Hexagonale Prismen. Sp. G. 5,456.[137])

$PbCl_2 \cdot 3[Pb_3(VO_4)_2]$. Dieser Formel entspricht die Zusammensetzung des natürlich vorkommenden Vanadinits, der erst in Zimpan (Mexiko) und und dann in Irland, Kärnthen etc. aufgefunden wurde und dessen wichtigste Lager sich in Argentinien, Arizona und Mexiko befinden. Er kristallisiert in hexagonalen, gelbbraunen oder graugrünen Prismen, deren sp. G. 6,66 bis 7,23 beträgt. Er wurde von Rammelsberg[134]) und von Chabus[135]) kristallographisch untersucht.

Roscoe und Hautefeuille[136]) ist es auch gelungen, die Verbindung in Kristallpulver und in größeren, den natürlichen ähnlichen Kristallen künstlich darzustellen.

$PbBr_2 \cdot 3[Pb_3VO_4)_2]$. Hexagonale, goldgelbe, durchsichtige Blättchen (Ditte[137])).

Doppelsalze von Natriumorthovanadat mit Natriumstannat. Prandtl[132a]) hat mehrere solcher Doppelsalze dargestellt, in denen die beiden Komponenten in verschiedenen Verhältnissen vorkommen:

$SnO_3Na_2 \cdot 2\,VO_4Na_3 \cdot 16\,H_2O$, $SnO_3Na_2 \cdot 3\,VO_4Na_3 \cdot 32\,H_2O$,
$SnO_3Na_2 \cdot 4\,VO_4Na_3 \cdot 16\,H_2O$, $SnO_3Na_2 \cdot 5\,VO_4Na_3 \cdot 64\,H_2O$,
$SnO_3Na_2 \cdot 6\,VO_4Na_3 \cdot 80\,H_2O$.

Diese Salze entstehen sowohl durch Zusammenbringen von Lösungen des Natriumstannats mit solchen des Natriumvanadats, als auch durch Auflösen des Natriumstannivanadats. $V_2O_5 \cdot 4SnO_2 \cdot Na_2O \cdot xH_2O$ in NaOH und Umkristallisieren der entstandenen Lösung. Letzteres Salz, welches wie die analogen Verbindungen des V_2O_5 mit SeO_2 und TeO_2 als ein komplexes Salz der Vanadinsäure mit SnO_2 betrachtet werden muß, bildet sich, wenn Lösungen der Vanadate und Sn^{IV}-Salze ($SnCl_4$) mit NaOH versetzt werden.

Die erwähnten Doppelsalze sind untereinander isomorph, optisch völlig einheitlich, und können unverändert umkristallisiert werden. Am leichtesten entstehen die Salze mit 4 und 5 Mol VO_4Na_3. Die Analoga dieser Doppelsalze bilden solche von Na_3PO_4 und Na_3AsO_4 mit Stannaten, welche ebenfalls dargestellt wurden. Es wurde von Prandtl auch ein Mischsalz $SnO_3Na_2 \cdot (P, V)O_4Na_3 \cdot 48\,H_2O$ erhalten.

Pyrovanadate, $2\,Me^I_2O \cdot V_2O_5 = Me^I_4V_2O_7$. Auch diese Salze, welche, wie schon erwähnt, als Hydrolysenprodukte der wäßrigen Orthovanadatlösungen auftreten, sind wenig beständig und besonders gegen H-Ionen empfindlich. Selbst CO_2 zersetzt z. B. gelöstes $Na_4V_2O_7$ in $NaVO_3$ und Na_2CO_3. Das Pyrovanadation ist also sehr schwach; dies stimmt auch mit der oben erwähnten Tatsache, daß Pyrovanadatlösungen alkalisch gegen Phenolphtalein reagieren, überein. Ammoniumchlorid fällt aus Vanadatlösungen NH_4VO_3 aus. Diese Tatsache gab Anlaß zu der Vermutung, daß in Na-Pyrovanadatlösungen die Ionen $Na^{\cdot}_2HVO_4''$ vorhanden wären: $Na_4V_2O_7 + H_2O = 2Na_2HVO_4$, welche dann nach der Gleichung $Na_2HVO_4 \longrightarrow NaVO_3 + NaOH$ zerfallen können. Die Annahme, daß die Pyrovanadate saure Orthosalze seien, schien auch dadurch bestätigt zu werden, daß $Na_4V_2O_7 \cdot 18\,H_2O$ bei 100° nur 17 Mol Wasser und das letzte erst

bei 140° verliert. Gegen diese Auffassung spricht aber die Existenz von wasserfreien Pyrovanadaten, welche durch Umsetzung der Alkalipyrovanadat-Lösungen niedergeschlagen werden können.

Die Existenz der Ionen V_2O_7'''' in wäßriger Lösung wurde neuerdings von Düllberg[111]) durch kryoskopische Molekularbestimmungen bewiesen. Zur Untersuchung gelangte eine Lösung, die der empirischen Zusammensetzung Na_2HVO_4 entsprach und an V $^1/_{10}$-normal war. Der Dissoziationsgrad der Lösung wurde aus der Differenz der Leitfähigkeiten des V- und Na-Salzes nach Tammann berechnet und ergab sich zu 0,85. Beobachtete Gefrierpunktserniedrigung: 0,4061°, berechnet für $Na_4^{····}V_2O_7''''$: 0,4091°, für $Na_2^{··}HVO_4''$: 0,5022°. Darnach sind in den Lösungen der Pyrovanadate vorwiegend die Ionen V_2O_7'''' vorhanden, womit natürlich nicht ausgeschlossen ist, daß auch die Ionen HVO_4'' in geringer Menge in der Lösung auftreten.

Hierin liegt, wie schon Rammelsberg[83]) hervorgehoben hat, ein charakteristischer Unterschied zwischen den Orthovanadaten und den Orthophosphaten, welche, wie bekannt, durch Wasser in saure Phosphate $Me^I_2HPO_4$ und freies Alkali zersetzt werden.

Als charakteristisch für die Ionen V_2O_7'''' sind folgende Reaktionen anzusehen: Ba- und Ca-Salze liefern weiße beständige Niederschläge. Bleiacetat fällt ein basisches gelbes, Silbernitrat hellgelbes Pyrovanadat. Das Pyrovanadation ist farblos.

Darstellungsverfahren. Die festen Pyrovanadate können durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit den berechneten Mengen von Metallsalzen oder -hydraten oder, falls das herzustellende Pyrovanadat wenig löslich ist, durch Umsetzung von Lösungen der Alkalipyrovanadate mit Salzen der betreffenden Metalle erhalten werden. Nicht nur aus Orthovanadatlösungen durch Einwirkung von Metallsalzen ($CaCl_2$ und Tl_2SO_4), sondern auch aus Ammoniummetavanadatlösungen auf Zusatz von $CuSO_4$ und $Pb(NO_3)_2$ + Essigsäure scheiden sich Pyrovanadate aus. Alkalipyrovanadatlösungen entstehen entweder durch freiwillige Zersetzung der Orthovanadatlösungen oder durch Auflösen berechneter Mengen von Vanadinsäure in Alkalilauge oder endlich auf Zusatz der richtigen Mengen von Alkalihydroxyden zu Lösungen kondensierter Vanadate.

Düllberg[111]) fand, daß die Reaktion $Na_3HV_6O_{17} + 9\,NaOH = 3\,Na_4V_2O_7 + 5\,H_2O$ ähnlich wie beim Orthovanadat (vgl. S. 758) nicht plötzlich erfolgt, und daß sie eine Reaktion erster Ordnung ist, deren Konstante $K = \frac{\ln c - \ln c_0}{\vartheta} = 0{,}0108 - 0{,}0102$ beträgt.

Aus den Pyrovanadatlösungen werden die festen Alkalisalze durch Eindunsten oder auf Zusatz von Alkohol ausgeschieden.

Die Alkalipyrovanadate sind weiß, kristallinisch, leicht in Wasser, kaum in Alkohol löslich. Das Ammoniumsalz scheint nicht existenzfähig zu sein. Die Erdalkalisalze sind wenig, die Schwermetallsalze schwer oder kaum löslich.

$Na_4V_2O_7$. Das Hydrat mit 18 H_2O bildet lange, sechsseitige, monokline Prismen oder dünne hexagonale Tafeln oder perlmutterglänzende Schuppen.[120, 23b, 83]) Es verliert 17 Mol H_2O bei 100°, das letzte Mol bei 140°. Schmelzpunkt 654° ± 2,5°.[95])

$K_4V_2O_7$ mit 3 oder 4 H_2O.[131a]) Lange, monokline Kristalle, welche 2 Mol Wasser bei 100° und alles Wasser beim Schmelzen verlieren.[120, 83, 139])

Kaliumpyrovanadatcyankalium, $K_4V_2O_7 \cdot 4KCy \cdot 14 H_2O$. Weiße, prismatische Kristalle, die beim Einengen einer elektrolysierten (?) Lösung von Kaliummetavanadat und KCN entstehen (Petersen[39a]). Es gelang nicht, das Salz direkt aus Lösungen von Kaliumvanadat und Cyankalium zu erhalten. Welchen Einfluß jedoch die Elektrolyse ausgeübt haben soll, ist nicht zu ersehen, so daß die Beobachtung Petersens kaum einwandfrei sein dürfte. Das Salz riecht beim Stehen an der Luft nach Cyanwasserstoff und verliert seinen Glanz.

$Li_4V_2O_7$ mit 4 und $6 H_2O$. Weiße seidenglänzende Nadeln. In wasserfreiem Zustand bildet das Salz eine weiße, kristallinische Masse.[83, 131c]

$Ba_2V_2O_7$.[23b] Weißer, amorpher Niederschlag, etwas in Wasser löslich. Es verliert bei 100° alles Wasser und schmilzt bei etwa 863°.[95]

$Ca_2V_2O_7$ mit $2^1/_2$ und $2 H_2O$. Weißer amorpher Niederschlag.[23b, 132e, 131d]

$Zn_2V_2O_7$. Orangerote Prismen, welche unlöslich und bei Rotglut schmelzbar sind.[132e, 131d]

$Pb_2V_2O_7$. Bildet den natürlichen Descloizit, welcher in La Plata aufgefunden wurde und meistens Zink enthält. Es kommt auch in anderen Mineralien, wie im Dechenit, Areoxen, Eusynchit vor. Seine Kristalle gehören dem orthorhombischen System an und zeigen die Dichte von 5,9 bis 6,1. Es wurde künstlich in gelben Prismen dargestellt (Ditte[132c]).

$2 Pb_2V_2O_7 \cdot PbO$. Das ist die Formel des hellgelben aus der $Na_4V_2O_7$-Lösung durch Bleizucker ausgefällten Niederschlags.[23b] Schmelzpunkt $= 731° \pm 7°$.[95]

$Cu_2V_2O_7 \cdot 3 H_2O$? (Ditte[131d, 132e]). Nach Radau[129] ist das Salz ein Gemisch von basischen Vanadaten.

$Tl_4V_2O_7$. Hellgelbes oder orangefarbenes Pulver. Sp. G. 8,2—8,8 bei 17°. Löslichkeit in Wasser 1:4996 bei 14°, 1:3840 bei 100°.[126] Schmelzpunkt $454° \pm 3$.[95]

$Ag_4V_2O_7$. Hellgelber Niederschlag. Durchsichtige Prismen.[131d, 132e] Schmelzpunkt $383° \pm 4°$.[95]

$Mn_2V_2O_7$. Lange, braune Nadeln.[129]

$Th_2V_2O_7 \cdot 6 H_2O$. Voluminöser grüngelber Niederschlag.[6, 140]

Die Pyrovanadinsäure vermag nur mit höheren Alkoholen Ester zu bilden, wie z. B. den Amylester:

$(C_5H_{11})_4V_2O_7$, dunkelgelbe Flüssigkeit (Hall[133]).

Als Übergang zwischen Pyro- und Metavanadaten sind noch folgende Salze zu erwähnen, in welchen das Verhältnis $M^I_2O : V_2O_5 > 1$ ist; es ist aber nicht sicher, ob diese Verbindungen als selbständige Individuen anzusehen sind.

$5 K_2O \cdot 4 V_2O_5 \cdot 7 H_2O$ entsteht durch Verdunsten der mit so wenig CH_3COOH versetzten $K_4V_2O_7$-Lösung, daß die entstandene Färbung durch Erwärmen verschwindet. Weiße Kristalle (Rammelsberg[83]).

$3 Na_2O \cdot 2 V_2O_5$ mit 6 und $2 H_2O$, aus Wasser unkristallisierbar (Carnelley[126]). Durch Zusammenschmelzen von V_2O_5 mit Na_2CO_3.

$3 Li_2O \cdot 2 V_2O_5 \cdot 15 H_2O$ entsteht aus der mit wenig HNO_3 angesäuerten Orthovanadatlösung. Gruppierte weiße Kristalle (Rammelsberg[83]).

Metavanadate, Me^IVO_3 oder $Me^I_2O \cdot V_2O_5$. Diese Salze, welche Rammelsberg[83] normale oder einfache Vanadate nannte, sind beständiger als die Ortho- und Pyrovanadate, obwohl auch sie gegen H'- und OH'-Ionen empfindlich sind. Die Alkalimetavanadate können durch Auflösen der Vana-

dinsäure oder der kondensierten Vanadate in den berechneten Mengen von Alkalihydroxyden erhalten werden.

Setzt man zu der Lösung von 1 Mol $Na_3HV_6O_{17}$, 3 Mol NaOH, so bildet sich Natriummetavanadat und die Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Reaktion, welche durch Messung der Änderung der Leitfähigkeit ausgeführt wurde (Düllberg[111]), zeigte, daß in diesem Falle wahrscheinlich zwei Reaktionen nebeneinander erfolgen, indem die Leitfähigkeit zuerst abnimmt, um dann nach Erreichung eines Minimums wieder anzusteigen. Dem Sinken der Leitfähigkeit entspricht wahrscheinlich das Verschwinden der Hexavanadationen unter dem Einfluß der Hydroxylionen; das Ansteigen der Leitfähigkeit ist mit einer Reaktion verbunden, welche auf die komplizierte Natur des Metavanadats und dessen allmähliche Umwandlung zurückzuführen sein wird. Über die Ordnung der Reaktion läßt sich infolgedessen nichts aussagen. Die Metavanadate bilden sich auch durch Einwirkung von Kohlensäure auf Alkalipyrovanadatlösungen.

$$Na_4V_2O_7 + H_2CO_3 = Na_2CO_3 + 2\,NaVO_3 + H_2O.$$

Wahrscheinlich sind die Pyrovanadate in wäßriger Lösung zum Teil nach der Gleichung $Na_4V_2O_7 + H_2O = 2\,NaOH + 2\,NaVO_3$ hydrolytisch gespalten und die Einwirkung der bereits stärkeren Kohlensäure verschiebt das Gleichgewicht nach rechts durch teilweises Fortschaffen der OH'-Ionen. Die hydrolytische Zersetzung des Pyrovanadats nach der angegebenen Gleichung würde auch die merkwürdige Bildung des Ammonmetavanadats NH_4VO_3 erklären, beim Hinzufügen von viel NH_4Cl zu einer Natriumpyrovanadatlösung (oder zu einer Lösung des Orthovanadats, welches, wie bekannt, in Lösung teilweise in Pyrovanadat zersetzt ist). In diesem Falle ist die Möglichkeit vorhanden, das ganze Pyrovanadat in Metavanadat überzuführen, da die VO_3'-Ionen in Form von NH_4VO_3 beseitigt werden. Außerdem hält die Anwesenheit von $NH_4^{\cdot}$-Ionen die OH'-Konzentration stets auf einem sehr geringen Betrage, so daß die Hydrolyse des Pyrovanadats immer mehr fortschreiten muß.

Diese Bildung des Ammoniummetavanadats ist deshalb besonders wichtig, weil sie zur quantitativen Bestimmung des Vanadiums, sowie zur Trennung dieses Elements von anderen Bestandteilen der Vanadiumerze technisch benützt wird, und weil NH_4VO_3 als Ausgangsmaterial zur Darstellung von anderen Metavanadaten, sei es durch Einwirkung von Metallhydraten, welche das NH_3 verdrängen, oder durch doppelte Umsetzung mit $SrCl_2$, $CaCl_2$, $MgCO_3$, $Zn(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$ dient. Einige Metallvanadate ($LiVO_3$, $Ba(VO_3)_2$, $TlVO_3$) entstehen auch durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen von V_2O_5 mit den entsprechenden Quantitäten von Carbonat oder von anderen Salzen.

Ionen der Metavanadate und ihre Eigenschaften. Gelegentlich der Besprechung der Neutralisationskurve des Natriumorthovanadats wurde erwähnt, unter welchen experimentellen Bedingungen die Metavanadationen entstehen. Wenn die Lösung von Orthovanadat resp. Pyrovanadat durch Salzsäurezusatz neutral gegen Phenolphthaleïn geworden ist, enthält sie Metavanadat. Um näheres über den Zustand der Metavanadate in Lösung zu erfahren, hat Düllberg kryoskopische Bestimmungen ausgeführt. Durch Auflösen der festen reinen Salze wurden $^1/_{10}$ n-Lösungen von KVO_3 bezw. $NaVO_3$ bereitet, deren Gefrierpunktserniedrigung $0{,}1597^0$ bezw. $0{,}1610^0$ betrug. Unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades, welcher für die

Lösung des Natriumsalzes nach der Tammannschen Methode zu 52% berechnet wurde, fand Düllberg, daß die beobachtete Erniedrigung des Natriumvanadats nur dann mit der berechneten (0,1586°) annähernd übereinstimmt, wenn man dem Vanadat die Formel $Na^{\cdot}_3V_3O_9'''$ zuschreibt, d. h. die gelösten Metavanadate haben ein dreifaches Molekulargewicht.

Die Schlußfolgerung wird gestützt durch die Tatsache, daß auch die Metaphosphorsäure und die Metaphosphate die Eigenschaft besitzen, polymere Moleküle zu bilden, sowie durch die Ausführungen von Baragiola[141]) über die isomorphen Mischungen der Alkalimetavanadate. Die Leitfähigkeitsbestimmungen, die Düllberg ausgeführt hat, zeigen aber, daß das Natriummetavanadat sich abnorm verhält. Die von ihm erhaltenen Zahlen sind die folgenden:

Molekulare Leitfähigkeit des Natriummetavanadats (Düllberg[111])).
(t = 25°)

Verdünnung v	Spez. Leitfähigkeit im Mittel	Molekulare Leitfähigkeit
10	0,008352	83,5
20	0,0004570	91,4
40	0,0002456	98,2
80	0,0001296	103,7
150	0,00006691	107,1
320	0,00003305	105,6
640	0,00001589	101,5
1280	0,00000771	98,7
2560	0,00000390	99,7

Aus der vorstehenden Tabelle geht hervor, daß die molekulare Leitfähigkeit nur bis zu der Verdünnung 160 l zunimmt, um dann bei weiterer Verdünnung zu sinken.

Nach der Ostwaldschen Regel und unter der Annahme, daß die Dissoziation nach der Gleichung $Na_3V_3O_9 \longrightarrow 3\,Na^{\cdot} + V_3O_9'''$ erfolgt, hätte die Differenz $\Delta_{1024-32} = 9 \times 3 = 27$ betragen sollen.

Zur Erklärung der Abnahme der Leitfähigkeit kann man eine Hydrolyse der Salze nicht annehmen, wenigstens nicht im gewöhnlichen Sinne. Die Ursache soll man nach Düllberg in dem hohen Molekulargewicht des Metavanadats suchen. Er nimmt als möglich an, daß durch die Einwirkung der Verdünnung das Salz der komplexen Säure in das einer einfachen Säure und in undissoziierte Vanadinsäure zerfällt, etwa nach der Gleichung:

$$Na^{\cdot}_3V_3O_9''' + H_2O = Na^{\cdot}_3H_2VO_5''' + V_2O_5,$$

was aber nur einen von vielen denkbaren Vorgängen darstellen würde. Damit der rechten Seite der Gleichung eine kleinere Leitfähigkeit zukäme als der linken, müßte man annehmen, daß entweder das Ion H_2VO_5''' weniger beweglich als V_3O_9''' ist oder daß das Salz $Na_3H_2VO_5$ weniger dissoziiert wäre als $Na_3V_3O_9$. Diese Deutungen sind aber wenig wahrscheinlich.

Einen analogen Fall hat Walden für das Natriumpyrosulfit beobachtet.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß wir keine sicheren Kenntnisse über den Molekularzustand wäßriger Metavanadatlösungen besitzen, daß aber jedenfalls die VO_3'- oder V_3O_9'''-Ionen, wie die anderen Vanadate sehr leicht geneigt sind, in andere Formen überzugehen.

Die große Reaktionsfähigkeit der Metavanadationen zeigt sich auch darin, daß bei Anwesenheit von OH'-Ionen die Metavanadate in Pyrovanadate und durch Einwirkung von H·-Ionen in kondensierte (Hexa-)Vanadate umgewandelt werden. Charakteristisch ist das Verhalten der farblosen NH_4VO_3-Lösungen, welche, wie Berzelius nachgewiesen hat, beim Kochen gelb werden, woraus dieser Forscher die Existenz zweier Modifikationen, einer weißen und einer gelben, zu erkennen glaubte. Das Auftreten der gelben Farbe muß aber auf die Bildung von Ionen kondensierter Vanadate zurückgeführt werden. Beim Kochen entweicht NH_3 durch Hydrolyse aus den Lösungen des Ammonmetavanadats und ermöglicht so ein immer weiteres Fortschreiten der Hydrolyse. Eine ähnliche Erscheinung findet auch in den Lösungen des $(NH_4)_2CrO_4$ statt, welches vollständig in $(NH_4)_2Cr_2O_7$ übergeht, indem die bei der Hydrolyse entstehenden OH'-Ionen mit NH_4· fortwährend verschwinden und die Bildung von CrO_3 ermöglichen. Diese Überlegung erklärt auch das von Düllberg beobachtete Verschwinden der gelben Färbung einer NH_4VO_3-Lösung bei Zusatz von Ammoniak, sowie die bekannte Tatsache, daß man, um reines NH_4VO_3 zu erhalten, dasselbe aus ammoniakhaltigem Wasser umkristallisieren muß. Unter diese Erscheinungen gehört auch die von Berzelius[141]) beobachtete Bildung von kondensierten Vanadaten verschiedener Typen, $4\,Me^I_2O \cdot 7\,V_2O_5$, $3\,Me_2O \cdot 5\,V_2O_5$ und $Me^I_2O \cdot 4\,V_2O_5$, durch Kochen des Natrium- und Kaliummetavanadats mit NH_4Cl.

Es gibt nur wenige spezifische Reaktionen der Metavanadationen, weil die Lösungen der Metavanadate sich wie diejenigen der Ortho- und Pyrovanadate gegen Reagenzien verhalten. Nur die Kupfersalze liefern einen blaßgelben, pulvrigen, kristallinischen Niederschlag (Unterschied von den Orthovanadaten, welche einen apfelgrünen Niederschlag geben).

Die Alkali- und Erdalkalimetavanadate sind weiß oder gelblich gefärbt und kristallinisch. Die Salze der Schwermetalle sind dagegen stärker gelb, braun oder rot gefärbt. Die Alkalisalze sind leichtlöslich (mit Ausnahme des Ammoniumsalzes). Das Magnesiummetavanadat ist sehr leichtlöslich und die Löslichkeit der Erdalkalimetalle nimmt mit zunehmendem Atomgewicht ab; die Metavanadate der Schwermetalle sind schwerlöslich.

Die Alkalimetavanadate werden aus ihren wäßrigen Lösungen durch Alkohol als ölige Flüssigkeiten abgeschieden, welche bei starker Unterkühlung erst teigartig werden, um dann später als ein weißer Kristallbrei zu erstarren. In ihrem Verhalten bei der Kristallisation zeigen also die Metavanadate sehr viel Ähnlichkeit mit den von Tammann untersuchten Di- und Trimetaphosphaten, so daß auch auf Grund dieser Analogie schon auf ein höheres Molekulargewicht geschlossen werden kann. Viele der Metavanadate sind in der Hitze schmelzbar.

$NaVO_3$. Mikroskopische, weiße bis gelbe Prismen.

$NaVO_3 \cdot 2\,H_2O$. Warzenförmig gruppierte gelbliche Prismen. Es wurden auch die Hydrate mit 2,5, 3 und $4\,H_2O$ erhalten (Roscoe[23b]), Norblad[120]), Ditte[131a])). Schmelzpunkt $= 562 \pm 5{,}5^0$ (Carnelley[95])). Molekulargröße und Leitfähigkeit (Düllberg[111]), siehe S. 764).

KVO_3. Milchweiße Masse in großer Menge in Wasser, kaum in Alkohol löslich (Berzelius[6])). Lösungswärme $-4{,}071$ Cal $KVO_3 \cdot 2\,H_2O$. Haarfeine, seidenglänzende Kristalle (Norblad[120])). Über die Darstellung siehe auch Düllberg.[111]) Es wurden auch andere Hydrate mit $1\frac{1}{2}$, 3 und 4 Mol Wasser dargestellt (Ditte). Durch Einwirkung von $2\,NH_4Cl$ auf die siedende Lösung

von KVO_3 erhielt Baragiola[141]) gelbe Kristalle des Doppelsalzes $K(NH_4) \cdot V_2O_6 \cdot {}^3/_4 H_2O$.

NH_4VO_3. Weißes Pulver oder Kristallkörner (A. v. Humboldt[1]), Berzelius[6])). Von Norblad[120]) wurden größere, denen des Ammonmetaphosphats isomorphe Kristalle erhalten. Verhalten der Salzlösungen s. oben. Auch das feste Salz ist unbeständig und verliert über 30° Ammoniak, indem es sich gelb und rot färbt. Bei höherer Temperatur liefert das Salz je nach Art der Erhitzung verschiedene Produkte, wie V_2O_3, VO_2, VN_3 und V_2O_5 (siehe S. 686, 709, 710, 737).

Löslichkeit: 1 Liter Wasser löst in der Kälte 10 g, in der Hitze 63 g NH_4VO_3. Nach Guyard[62]) zeigt die Löslichkeit bei 70° ein Maximum. Die erwähnte Zersetzung der wäßrigen Lösungen dieses Salzes macht aber diese Angaben unsicher.

Die Bildungswärme des festen Salzes aus V_2O_5 (fest) + H_2O (flüssig) + $2 NH_3$ (gasförmig) beträgt + 43,6 Cal. Dieser Wert wurde aus der Bestimmung der Lösungswärme des V_2O_5 und des NH_4VO_3 in Natronlauge derselben Konzentration bei 15° erhalten (Matignon[93a])). In dieser Hinsicht verhält sich HVO_3 dem H_2SO_3 analog, weil die Bildungswärme von $SO_2 \cdot NH_3 \cdot H_2O$ + 44 Cal beträgt. Auch dem Helianthin gegenüber verhalten sich beide Verbindungen gleich. Die NH_4VO_3-Lösung wird gegen Helianthin sauer, wenn zu ihr so viel Säure zugesetzt wird, daß ihre Zusammensetzung der Formel $HVO_3 \cdot VO_3NH_4$ entspricht.[93])

$LiVO_3 \cdot 2 H_2O$. Aus Wasser, in welchem das Salz ziemlich löslich ist, kristallisiert es als gelbliche, kristallinische Masse oder in weißen, seidenglänzenden Nadeln aus (Rammelsberg[83]), Ditte[131])).

$CsVO_3$ wurde kristallinisch aus der Lösung von V_2O_5 in Cs_2CO_3 erhalten (Chabrié[142])).

$TlVO_3$. Dunkle, schuppige Kristallmasse. Schiefergraues Pulver (Carnelley[126])). Schmelzpunkt 424° ± 1° (Carnelley[95])). Sp. G. = 6,019 bei 17°.

$AgVO_3$? Gelber Niederschlag, durch Umsetzung des NH_4VO_3 mit $AgNO_3$ (Berzelius[6])).

$Mg(VO_3)_2 \cdot 6 H_2O$. Durchsichtige, leichtlösliche Kristallwarzen oder prismatische, farblose Kristalle (Ditte[131d, 132c]), Berzelius[6]), Manasse[128]), Baker und Sugiura[143])).

$Ca(VO_3)_2 \cdot 4 H_2O$. Weiße oder gelbliche Kristallmasse (Berzelius[6]), Norblad[120])).

$Ca(VO_3)_2 \cdot 3 H_2O$. Gelbliche Nadeln (Scheuer[144])). Bei 180° verlieren die Hydrate alles Wasser.

$Sr(VO_3)_2 \cdot 4 H_2O$. Mikroskopische, farblose, monokline Prismen, welche neben H_2SO_4 2 Mol; bei 280° alles Wasser verlieren und bei höherer Temperatur zu einem braunen Glas schmelzen (Norblad[120])).

$Ba(VO_3)_2$. Kleine, wenig lösliche, gelbliche, durchsichtige Kristalle. Auch das Hydrat $Ba(VO_3)_2 \cdot H_2O$ kristallisiert in farblosen, durchsichtigen Prismen (Berzelius[6]), Norblad[120]), Ditte[131d, 132]), Manasse[128])).

$Zn(VO_3)_2 \cdot 2 H_2O$. Hellgelbe, durchsichtige, würfelähnliche Kristalle (Ditte[131d, 132c])). Nach Radau[129]) sind aber die normalen Zinkmetavanadate in reiner Form nicht zu erhalten.

$Cd(VO_3)_2$. Gelblichweiße, durchsichtige Nadeln (Berzelius[6]), Ditte[131, 132])).

$Pb(VO_3)_2$. Der natürlich vorkommende Dechenit entspricht nach

Bergman dieser Formel, scheint aber zinkhaltig zu sein. Rötliche, warzenförmige Masse. Sp. G. 5,81. Das Salz entsteht durch Umsetzung der Meta- oder Tetravanadatlösungen mit Bleiacetat und bildet einen voluminösen, in Wasser etwas löslichen Niederschlag (Berzelius[6]). Schmelzpunkt ca. 849° (Carnelley[96]).

$Co(VO_3)_2$. Dunkelgelbe, amorphe Masse (Berzelius[6]).

$Hg(VO_3)_2$? Zitronengelber Niederschlag (Berzelius[6]).

$HgVO_3$? (Berzelius[6]). Die Bildung dieses Salzes wurde von Friedheim[146]) zur Reinigung der Vanadinsäure vorgeschlagen.

$Mn(VO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$. Dunkelbraunes Kristallpulver, welches durch Kochen zu rotbraunen, sechsseitigen Plättchen des $Mn(VO_3)_2$ umgewandelt werden. Wenig in Wasser, leicht in Säuren löslich (Berzelius[6], Radau[129], Scheuer[144]).

$Ni(VO_3)_2$. Gelber Niederschlag (Berzelius[6]). Grüngelbe, durchsichtige Prismen (Ditte[131d, 132c]).

$Co(VO_3)_2$? Strohgelbes Salz (Berzelius[6], Ditte[131d, 132c], Radau[129]). Von Berzelius wurden noch andere neutrale Vanadate von Schwermetallen erwähnt (z. B. Y-, U- etc.-Metavanadate), welche aber nicht näher untersucht wurden.

$In(VO_3)_3 \cdot 2H_2O$; aus Natriummetavanadat und wäßrigem Indiumchlorid; gelber Niederschlag (Renz.[190a])

Folgende Verbindungen der Vanadinsäure mit Methyl- und Äthylamin wurden von Ditte[131c]) durch Eindampfen im Vakuum einer Lösung von V_2O_5 in einem Überschuß der entsprechenden Base gewonnen.

$2\,CH_3NH_2 \cdot V_2O_5 \cdot 2\,H_2O$. Farblose, durchsichtige Nadeln und $2\,C_2H_5NH_2 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$. Kleine, zerfließliche Kristalle. Beide sind sehr leicht in Wasser löslich und werden an der Luft braun, das erstere schon in der Kälte, letzteres erst beim Erwärmen.

Als Metavanadinsäureverbindungen betrachten Hofmann und Kohlschütter[145a]) auch folgende von ihnen dargestellte merkwürdige Hydroxylaminverbindungen.

Sie entstehen, wenn zu bei 5° gesättigtem und mit Hydroxylaminchlorhydrat versetztem Ammoniakwasser Ammoniummetavanadat zugesetzt wird. Bei Änderung des Verhältnisses $VO_3NH_4 : NH_3O \cdot HCl$ erhält man das eine oder andere der beschriebenen Salze:

$HVO_3 \cdot (NH_3O)_2 \cdot (NH_3)_2$ bildet Rosetten aus zitronengelben Blättern, welche von Wasser und Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden, gegen Ammoniakwasser aber beständig sind. Das Salz wird auch von feuchter Luft sowie vom CO_2 zersetzt, und von verdünntem HCl und H_2SO_4 unter Entwickelung von stickoxydhaltigen Gasen gelöst. Beim Erhitzen geht es unter schwacher Verpuffung in ein schwärzliches Pulver über.

$VO_3H \cdot 3\,(NH_3O) \cdot 2\,NH_3$. Kugelige, aus feinen gelben Nadeln bestehende Kristallaggregate. Es verhält sich gegen Luft und CO_2 wie das vorige.

$VO_3H \cdot (NH_3O)_3$. Dieser Formel entspricht annähernd eine von den Verfassern in nicht angegebener Weise erhaltene, noch unbeständigere Verbindung.

Hofmann und Kohlschütter heben bezüglich der Konstitution dieser Salze hervor, daß aus ihrem Sauerstoffgehalt der Schluß gezogen werden kann, daß bei ihrer Bildung die Metasäure nicht zu Orthosäure umgewandelt wird. Anderseits wurde beobachtet, daß in diesen Verbindungen Hydroxylamin nach der Methode von Hofmann und Küspert[145b]) nicht

bestimmbar ist, indem durch Einwirkung der Schwefelsäurelösung von Vanadinsäure das Hydroxylamin nicht glatt zu Stickstoff, wie bei anderen Hydroxylaminsalzen oxydiert, sondern zum Teil in Stickoxyd verwandelt wird, so daß hier für das NH_3O eine andere Bindungsweise als in den gewöhnlichen Salzen anzunehmen ist. Auf Grund dieser Beobachtungen und unter der Annahme, daß das Hydroxylamin in dieser wie in anderen Verbindungen sauren Charakter zeigt, wurde von Hofmann und Kohlschütter folgende Konstitutionsformel vorgeschlagen:

$$V\begin{cases}/NHOH\\ -OH\\ -NHOH,\\ -OH\\ \backslash OH\end{cases}$$

welcher wir jedoch keinen zu großen Wert beilegen können.

Die folgenden Vanadate, bei welchen das Verhältnis $Me^I_2O:V_2O_5 < 1$ ist, wurden von Rammelsberg als saure Vanadate bezeichnet. Nach ihm sind von diesen zahlreichen Salzen nur die zweifachen ($Me_2V_4O_{11}$) und die dreifachen Vanadate MeV_3O_8 als selbständige Verbindungen anzusehen, während die übrigen Typen Verbindungen von zweifachen, dreifachen und normalen Vanadaten in verschiedenen Verhältnissen sind. Neuerdings hat aber Düllberg die Existenz der Hexavanadate, der Salze des vierwertigen Ions V_6O_{17}'''' nachgewiesen und sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Tetravanadate, bei denen $Me^I_2O:V_2O_5 = 1:2$, saure Salze $Me_3HV_6O_{17}$ der Hexavanadinsäure sind.

Nach Düllberg ist es wahrscheinlich, daß sich auch die übrigen kondensierten Vanadate von den Hexavanadinsäuren ableiten lassen. Doch ist zu vermuten, daß eine große Anzahl der beschriebenen kondensierten Vanadate keine einheitlichen Verbindungen, sondern Gemische von Salzen sind. Dafür spricht die Existenz von zahlreichen Mischsalzen der Vanadinsäure mit verschiedenen Basen, die Neigung dieser Säure, mit Säuren der anderen Elemente der fünften Gruppe komplexe Verbindungen einzugehen, sowie die Tatsache, daß man von denselben Ausgangsprodukten unter Änderung der Temperatur, der Konzentration etc. zu verschiedenen Typen von kondensierten Vanadaten gelangen kann. Vorläufig ist aber eine Scheidung der eigentlichen selbständigen Individuen von den Doppel- und Mischsalzen nicht sicher durchführbar. Es sei nur erwähnt, daß die besser definierten Typen der sauren Vanadate solche sind, bei denen das Verhältnis $V_2O_5:Me^I_2O = 5:3$, $2:1$, $5:2$, $3:1$ und $4:1$ beträgt. Jede dieser Verbindungen ist für mehrere Basen bekannt und wurde von verschiedenen Forschern und nach mannigfaltigen Darstellungsverfahren gewonnen, während andere Verbindungen, deren Zusammensetzung den Sättigungsstufen $V_2O_5:Me^I_2O = 1,17$, $1,25$, $1,75$, $2,33$, $2,66$ entsprechen, nur zufälligerweise erhalten wurden.

Zu betonen ist aber, daß aus den Untersuchungen Düllbergs nur auf die Existenz einer Hexavanadinsäure zu schließen ist. Die sog. sauren Vanadate entstehen durch Einwirkung von Säuren auf die Lösungen der schon beschriebenen Salze. Der Mechanismus der Bildung dieser Salze ist derselbe, wie der bei der Umwandlung von Chromaten in Bichromate. Die beim Ansäuern entstehende freie Vanadinsäure dehydratisiert sich und V_2O_5 lagert sich in wechselnden Verhältnissen an die Ionen VO_4''', VO_3', V_2O_7'''' an. Diese Vanadate, welche nach dem Gesagten als Salze von kondensierten

Vanadinsäuren anzusehen sind, zeigen gelbe bis rote Farbe, so daß sich die Lösungen der normalen Vanadate auf Zusatz von Säure gelb oder rot färben.

Bei Anwendung hinreichender Mengen Säure scheidet sich aus der Lösung die freie Vanadinsäure, und durch einen großen Säureüberschuß entfärben sich die Lösungen wieder, was wahrscheinlich auf die Bildung von salzartigen Verbindungen des V_2O_5 mit den Säuren zurückzuführen ist. Es liegt also die Möglichkeit vor, aus einer Lösung von V_2O_5 in Alkalihydraten, oder aus der Lösung eines normalen Vanadats bloß durch Einwirkung von Säuren die verschiedensten Produkte zwischen Metavanadaten und der freien Vanadinsäure zu erhalten. Diese eigentümliche Neigung der Vanadationen, unter Aufnahme von verschiedenen Mengen V_2O_5 ineinander überzugehen, läßt voraussehen, daß es sehr leicht zu Mischungen von verschiedenen Produkten kommen kann.

Vanadate des Typus $6\,M^I_2O \cdot 7\,V_2O_5$. $6\,Tl_2O \cdot 7\,V_2O_5$ wurde als kristallinischer Niederschlag des Tl_2SO_4 auf eine NH_4VO_3-Lösung erhalten (Carnelley[126])). Schmelzpunkt $408^0 \pm 5{,}5^0$.[95])

Typus $5\,Me^I_2O \cdot 6\,V_2O_5$. $5\,Li_2O \cdot 6\,V_2O_5 \cdot 30\,H_2O$. Scheidet sich in roten leicht löslichen Prismen aus den mit Essigsäure angesäuerten Lösungen des Ortho- und Metavanadats ab (Rammelsberg[83])).

Typus $4\,Me^I_2O \cdot 5\,V_2O_5$. $4\,BaO \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 24\,H_2O$. Aus der Mutterlauge des $Ba(VO_3)_2$ [aus $Na_2O \cdot 2\,V_2O_5 + Ba(NO_3)_2$] dunkelrote Prismen (Norblad[120])).

Typus $3\,Me^I_2O \cdot 4\,V_2O_5 \cdot x\,H_2O$. $3\,SrO \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 14\,H_2O$ wurde nur einmal aus $NaVO_3$-Lösung durch $SrCl_2$ in rotbraunen Kristallen erhalten (Manasse[128])).

$3\,CaO \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 15\,H_2O$ entsteht aus der angesäuerten Lösung von $K_2O \cdot 2\,V_2O_5$ und $CaCl_2$ in roten Tafeln (v. Hauer[112])).

$3\,Li_2O \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 12\,H_2O$. Kleine, rote, ziemlich leichtlösliche Kristalle (Rammelsberg[83])).

Typus $2\,Me^I_2O \cdot 3\,V_2O_5$. Diese früher als Dimetallhexavanadate bezeichneten Verbindungen wurden später von Düllberg untersucht, welcher nachweisen konnte, daß sie neutrale Salze der Hexavanadinsäure $H_4V_6O_{17}$ sind und daß ihnen deshalb die Formel $Me^I_4(V_6O_{17})''''$ zukommt.

$Na_4V_6O_{17} \cdot 10\,H_2O$ oder $18\,H_2O$ (Ditte[131b])) wurden durch Zersetzung des $Na_3HV_6O_{17} \cdot 9\,H_2O$ (oder $Na_2O \cdot 3\,V_2O_5$) mit heißem Wasser erhalten. Rammelsberg[83]) hat das Hydrat mit $16\,H_2O$ in schönen roten Kristallen aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des Pyrovanadats dargestellt. In analoger Weise erhielt Düllberg[111]) durch Verdunsten im Vakuum aus der mit Essigsäure bis zur bleibenden Gelbfärbung angesäuerten Lösung des Metavanadats das Hydrat mit 9 Mol Wasser in großen, orangeroten Kristallen.

Für die 0,1 n-Lösung dieses Salzes fand Düllberg die Gefrierpunktserniedrigung von $0{,}0902^0$, was, unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades von ca. 52 % mit der für $Na^{\cdot}_4V_6O_{17}''''$ berechneten Erniedrigung $0{,}0989^0$, ziemlich gut übereinstimmt (Differenz 8 %). Auch die Bestimmung der Leitfähigkeit zeigte, daß sich $Na_4V_6O_{17}$ wie das neutrale Salz einer vierbasischen Säure verhält:

Äquivalent-Leitfähigkeit des Tetranatriumhexavanadats (Düllberg[111]).

Verdünnung v	Spez. Leitfähigkeit im Mittel	Äquivalent-Leitfähigkeit
20	$4573 \cdot 10^{-6}$	91
40	$2512 \cdot 10^{-6}$	100
80	$1372 \cdot 10^{-6}$	110
160	$7356 \cdot 10^{-7}$	117
320	$3928 \cdot 10^{-7}$	126
640	$2064 \cdot 10^{-7}$	132
1280	$1087 \cdot 10^{-7}$	136
2560	$5733 \cdot 10^{-7}$	147

Darnach ist $\triangle_{1024-32}(136-97)=39$, während die Ostwaldsche Regel $4 \times 9 = 36$ verlangt.

Das Verhalten dieses Ions wurde schon früher bei der Besprechung der Hexavanadinsäure S. 754 erwähnt. Zu denselben Schlußfolgerungen führte auch die Änderung der Leitfähigkeit einer $Na_4V_6O_{17}$-Lösung bei Zusatz von zunehmenden Mengen HCl.

Neutralisationskurve von $Na_4V_6O_{17}$.

In jedem Punkte der Kurve ist die Konzentration: V = 0,048 normal, Na = 0,032 normal, 1 cm_3 HCl = 0,005 normal.

cm HCl	Spez. Leitfähigkeit	Farbe	Reaktion gegen Kongorot
0,00	0,002582	gelb	rot
1,00	0,002667	"	braun
1,50	0,002700	"	"
2,00	0,002874	"	"
2,50	0,003232	"	blau
3,50	0,004380	"	"
5,00	0,005842	"	"
6,00	0,006763	"	"

Die Neutralisation der ursprünglich alkalischen Lösung ist beendet, wenn so viel HCl zugesetzt ist, wie einem Atom Na entspricht, denn von den vier substituierbaren Wasserstoffatomen der Hexavanadinsäure ist eines viel schwächer als die drei übrigen. Deshalb steigt erst nach der Bildung des Trinatriumhexavanadats $Na^{\cdot}_3HV_6O_{17}'''$ die Leitfähigkeitskurve plötzlich infolge der Anreicherung an H$^{\cdot}$-Ionen an.

Durch diese Versuche hat Düllberg auch die Bedingungen festgestellt, unter denen $Na_4V_6O_{17}$, $Na_3HV_6O_{17}$ und $Na_2H_2V_6O_{17}$ entstehen (siehe die Neutralisationskurve für Na_3VO_4). Zur Bildung des ersteren muß die Lösung so schwach angesäuert werden, daß Kongorot nicht braun wird; wird stärker angesäuert, so entsteht das Dinatriumhexavanadat oder es scheidet sich Pentoxyd aus. Um $Na_2H_2V_6O_{17}$ (das frühere Dinatriumtetravanadat) zu erhalten, soll man den Säuretiter der Lösung so wählen, daß Kongorot gerade braun gefärbt wird.

$K_4V_6O_{17} \cdot 2\,H_2O$ wurde nur einmal von Rammelsberg[83]) erhalten;

$K_4(V_6O_{17}) \cdot 6\,H_2O$ (Ditte[131a]) wurde aus der Mutterlauge des Tetravanadats in rotbraunen oder orangebraunen schwerlöslichen Kristallen dargestellt.

$(NH_4)_4V_6O_{17} \cdot 4$ oder $6\,H_2O$ scheidet sich aus der mit überschüssiger Vanadinsäure versetzten gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat beim Verdunsten im Vakuum aus. Rubinrote, klinorhombische Prismen (Baragiola[141]).

$Li_4(V_6O_{17})\,16\,H_2O$. Orangerote Kristalle. Das Salz wurde auch mit $15\,H_2O$ in roten Prismen, und mit $3\,H_2O$ braunrot erhalten. Es wird in der Hitze wasserfrei und schmilzt (Ditte[131b]), Rammelsberg[83]).

$Ba_2V_6O_{17} \cdot 14\,H_2O$. Orangerote, durchsichtige Prismen. Erhalten durch Umsetzung von $NaVO_3$ mit $Ba(NO_3)_2$ (Ditte[132d, 132e]).

$Mg_2V_6O_{17} \cdot 19\,H_2O$. Durch Umsetzung der Lösung von $K_2O \cdot 2\,V_2O_5$ ($= K_3HV_6O_{17}$) mit $MgSO_4$. Rote, in kaltem Wasser schwerlösliche Kristalle, Bei 200^0 wasserfrei (Manasse[128]).

Zwischen $Me^I_4V_6O_{17}$ und den Salzen des Typus $3\,Me_2O \cdot 5\,V_2O_5$ findet das von Friedheim und Michaelis[146]) dargestellte Salz $5\,Na_2O \cdot 8\,V_2O_5 \cdot 39\,H_2O$ seinen Platz, welches durch Ansäuern einer $NaVO_3$-Lösung mit Phosphorsäure in roten Kristallen erhalten wurde.

Vanadate des Typus $3\,Me^I_2O \cdot 5\,V_2O_5$ (Trimetallpentavanadate). $3\,Na_2O \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 23\,H_2O$ scheidet sich in hellroten Kristallen aus einer mit Essigsäure angesäuerten und im Vakuum eingeengten $NaVO_3$-Lösung ab (v. Rex[147]).

$3\,K_2O \cdot 5\,V_2O_5$ 9 oder 10 H_2O wurde in analoger Weise aus der KVO_3-Lösung dargestellt und bildet kleine, dunkelrote Kristalle (Radau[129]).

$3\,Li_2O \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 7\,H_2O$ scheidet sich aus der Mutterlauge des $3\,Li_2O \cdot 4\,V_2O_5\,12\,H_2O$ ab und mit $12\,H_2O$ kristallisiert, auf Zusatz von Alkohol zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung der Schmelze von Li_2CO_3 mit V_2O_5. Dieses Salz, welchem von Norblad die unrichtige Formel $Li_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 9\,H_2O$ zugeschrieben wurde, ist körnig oder kristallinisch und schwerlöslich und kann aus Wasser in rubinroten Kristallen erhalten werden (Rammelsberg[83]).

$3\,BaO \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 19\,H_2O$. Rotgelbe oder orangerote symmetrische Kristalle, deren Form von Greilich[148]) beschrieben wurde. Verliert bei 200^0 alles Wasser und ist in kaltem Wasser wenig (1 : 5000), in warmem leichter, aber unter Zersetzung löslich (Berzelius[6]), v. Hauer[125a]), O. Manasse[128]), Guyard[62]).

$3\,MgO \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 28\,H_2O$ entsteht aus der essigsauren Lösung des Metavanadats. Es ist dimorph und bildet gelblichbraune und rote Kristalle (Baker und Sugiura[143]) oder tiefrote, durcheinander gewachsene Kristalle (Manasse[128]).

$3\,Tl_2O \cdot 5\,V_2O_5$ wird in einer dem Silberchlorid ähnlichen Form durch Tl_2SO_4 aus $Na_4V_2O_7$ niedergeschlagen und geht in ein gelbes Pulver über. Sp. G. 8,59 (Carnelley[126]).

Vanadate des Typus $4\,Me^I_2O \cdot 7\,V_2O_5 \cdot x\,H_2O$, $4\,SrO \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 3\,H_2O$? Orangefarbene monokline Tafeln (Norblad[120]). Es konnte von Hauer[125]) nicht wiedergewonnen werden (Manasse[128]).

$4\,Na_2O \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 35\,H_2O$ (Schmitz-Dumont[149]).

Vanadate des Typus $Me^I_2O \cdot 2\,V_2O_5$. Die Salze wurden früher Monometalltetravanadate oder Zweifachvanadate genannt und später von Düllberg für Trimetallhexavanadate $= Me_3HV_6O_{17}$ erklärt (s. S. 754). In Übereinstimmung mit dem Neutralisationsgang der Hexavanadinsäure, des

Na_3VO_4 und des $Na_4V_6O_{17}$ haben auch Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigung einer Lösung, die aus Hexavanadinsäure und Natronlauge hergestellt war und in welcher das Verhältnis Na : V = 1 : 2 war, wahrscheinlich gemacht, daß die Lösung das Salz eines dreiwertigen Ions $(HV_3O_{17})'''$ enthält. Eine $^1/_{10}$ n-Lösung von $Na_3HV_6O_{17}$, deren Dissoziationsgrad aus der Bestimmung der Äquivalent-Leitfähigkeit des K- und Na-Salzes berechnet, 50% beträgt, zeigte eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,0873°, während sich für $Na_4V_8O_{22}$ = 0,0698° und für $Na_3HV_6O_{17}$ = 0,0775° berechnen läßt. Die Bestimmung der Leitfähigkeit hat dagegen diese Auffassung nicht bestätigt, wie folgende entnommene Tabelle[111]) zeigt. Sie bezieht sich auf eine mit 3 NaOH versetzte Lösung von $H_4V_6O_{17}$, welche ursprünglich 0,046 norm. in bezug auf V und 0,023 norm. auf Na war.

Verdünnung v	43	86	172	344	688	1376
Äquiv.-Leitfähigkeit	89	99	107	115	122	128

Daraus erhält man $\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 125 - 85 = 40$, während nach der Annahme, daß die Ionen $3\,Na^{\cdot}$ und $(HV_6O_{17})'''$ vorhanden waren, Δ = ca. 30 sein sollte.

Ob also die sogenannten Tetravanadate als Trimetallsalze der Hexavanadinsäure aufzufassen sind, scheint noch nicht in allen Punkten sicher entschieden zu sein. Zur Darstellung der Alkalitetravanadate $Me^I_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ wird zu den Lösungen der Metavanadate so viel Essigsäure zugesetzt, bis sich der gebildete Niederschlag nicht mehr auflöst. Düllberg[111]) meint dagegen, daß die Metavanadatlösungen am besten mit HCl oder H_2SO_4 anzusäuern wären und zwar bis zur Braunfärbung des Kongorots. Auf dem ersten Wege hat er kein Tetravanadat erhalten, nach der zweiten Methode hat er nicht gearbeitet. Die von ihm empfohlene Arbeitsweise stützt sich auf die Betrachtung der verschiedenen von ihm studierten Neutralisationsvorgänge.

In der Kälte oder bei nicht zu hoher Temperatur sollen sich aus der oben erwähnten Lösung die Tetravanadate in wasserlöslichen, orangeroten oder gelben Kristallen ausscheiden. Die Erdalkali- und Schwermetalltetravanadate werden durch Umsetzung dieser Alkalisalzlösungen mit anderen Metallsalzen erhalten und sind allgemein in Wasser löslich. Sie sind gegen starke Säuren sowie gegen Alkalien unbeständig und werden schon durch kochendes Wasser zersetzt.

$Na_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 9\,H_2O$ (oder $Na_3HV_6O_{17} \cdot 13\,H_2O$) bildet große, durchscheinende, orangerote Kristalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol kaum löslich sind und bei 200° ihr gesamtes Wasser verlieren. Durch Behandeln dieses Salzes mit heißem Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von $Na_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 9\,H_2O$. Die Reaktion scheint die Annahme von Düllberg zu stützen, nach welchem letzteres Salz das Dinatriumhexavanadat wäre. Die Einwirkung des Wassers kann demgemäß folgendermaßen formuliert werden: $Na_3HV_6O_{17} + H_2O = Na_2H_2V_6O_{17} + NaOH$. Natronlauge verwandelt das Salz, je nach der Menge, in $NaVO_3$, $Na_4V_2O_7$ oder Na_3VO_4, und von Düllberg[111]) wurde auch die Geschwindigkeit dieser Umwandlungen studiert (S. 758) (Berzelius[6]), v. Hauer[125e])). Es wurden auch die Hydrate mit 10 und mit 5 Mol Wasser von Ditte[131b]) erhalten. Schmelzpunkt 581° ± ° (Carnelley[95])).

$K_2O \cdot 2\,V_2O_5$ entsteht durch Zusammenschmelzen von KVO_3 mit den berechneten Mengen von V_2O_5 und kristallisiert mit $3^1/_2$, 4, 6, 8 und 10 Mol

H_2O in orangeroten dicken Kristallen oder in goldglänzenden rhombischen Kristallschuppen (Berzelius[6]), Norblad[120]), Petersen[41]), Ditte[131a]), Rammelsberg[83])).

$(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 4$ oder $3\,H_2O$ bildet große, gelbrote, sehr leichtlösliche Kristalle. Die Lösung des Salzes zersetzt sich schon über 60° unter Bildung von $(NH_4)_2O \cdot 3\,V_2O_5$ wie die des Natriumsalzes. Rammelsberg hat diesem Salze die Formel $3(NH_4)_2O \cdot 7\,V_2O_5$ zugeschrieben (Guyard[62]), v. Hauer[125c]), Ditte[68b])).

$Li_2O \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 12\,H_2O$. Goldglänzende Kristalle. Das Salz mit 8 H_2O bildet orangerote, dünne Blättchen (Ditte[131c])).

$SrO \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 9\,H_2O$. Große, orangegelbe, leichtlösliche Kristalle. Es zersetzt sich bei längerem Digerieren (Berzelius[6]), Ditte[132c]), Scheuer[144])).

$CaO \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 6\,H_2O$. Rote Kristalle. Es kristallisiert auch mit 9 H_2O in großen, orangeroten Kristallen und ist in Wasser löslich und bei $637^0 \pm 1^0$ schmelzbar (Carnelley[95]), Berzelius[6]), Manasse[128]), v. Hauer[112b])).

$PbO \cdot 2\,V_2O_5$. Leicht schmelzbarer, löslicher Niederschlag oder kleine gelbe Kristalle (Berzelius[6]), Ditte[132c, 131d])).

$NiO \cdot 2\,V_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ entsteht durch Verdunsten der Mutterlauge des $Ni(VO_3)_2$. Braungelbe Kristalle (Berzelius[6]), Ditte[132c, 131d])).

$CH_3NH_2 \cdot V_2O_5 \cdot 5\,H_2O$. Methylamintetravanadat.

$C_2H_5NH_2 \cdot V_2O_5 \cdot H_2O$. Äthylamintetravanadat.

Diese Tetravanadate wurden, wie die Alkalisalze, aus den mit Essigsäure angesäuerten Lösungen der entsprechenden Metavanadate erhalten und bilden rote, durchsichtige Prismen (Ditte[131e])).

Vanadate des Typus $7V_2O_5 \cdot 3Me^I{}_2O \cdot xH_2O$. — $3Na_2O \cdot 7V_2O_5 \cdot 33\,H_2O$. Orangerote, leicht verwitternde, rhombische Täfelchen, die vielleicht dem triklinen System angehören. Entsteht durch Abkühlen der mit Essigsäure übersättigten und von der entstandenen Vanadinsäure abfiltrierten $NaVO_3$-Lösung (Rothenbach[150])).

$3(NH_4)_2O \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ (?) wurde nur einmal in Form eines gelbroten, schwerlöslichen Pulvers von Rammelsberg[83]) erhalten und ist wahrscheinlich mit $(NH_4)_2O \cdot 2\,V_2O_5$ identisch.

$3\,CaO \cdot 7V_2O_5 \cdot 7\,H_2O$ (?). Rotes amorphes Pulver, welches durch Umkristallisieren des $3\,CaO \cdot 8\,V_2O_5 \cdot 26\,H_2O$ entstand (Manasse[128])).

Dimetallpentavanadate, $2Me_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot xH_2O$. — $2K_2O \cdot 5V_2O_5 \cdot 12\,H_2O$ wurde einmal aus der Mutterlauge des $K_2O \cdot 3\,SrO \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 30\,H_2O$ in goldglänzenden Schuppen erhalten (Manasse[128])).

$2\,Na_2O \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 28\,H_2O$ entstand neben dem oben erwähnten $3\,Na_2O \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 33\,H_2O$ in kleinen roten Kristallen (Rothenbach[150])). Demselben Verhältnis entspricht auch das Salz $4\,Na_2O \cdot 10\,V_2O_5 \cdot 7\,H_2O$, welches sich aus der stark sauren Lösung des Pyrovanadats in braunroten Kristallen ausscheidet (Rammelsberg[83])).

$2(NH_4)_2O \cdot 5\,V_2O_5 \cdot 10\,H_2O$ wurde ebenfalls aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung des NH_4VO_3 erhalten (Rammelsberg[83])).

Das Verhältnis $V_2O_5 : M^I{}_2O = 8:3$ findet sich nur bei dem Salze $3\,CaO \cdot 8\,V_2O_5 \cdot 26\,H_2O$, das in roten, stark glänzenden Kristallen aus der auf dem Wasserbade eingedampften Lösung von $K_2O \cdot V_2O_5$ und $CaCl_2$ auskristallisiert (Manasse[128])).

Vanadate des Typus $M^I{}_2O \cdot 3\,V_2O_5$ wurden früher Monometallhexavanadate oder Dreifachvanadate genannt: MV_3O_8. Nach Düllberg sind

diese Verbindungen vielleicht als Dimetallsalze der Hexavanadinsäure anzusehen $M^I_4H_2V_6O_{17}$. Wie schon erwähnt, scheiden sich diese Alkalisalze bei der hydrolytischen Zersetzung ab, welche die Lösungen von $M_2O \cdot 2V_2O_5$ in der Hitze erleiden, indem das Metavanadat in der Lösung hinterbleibt. Die Reaktion kann nach folgenden Gleichungen vor sich gehen:

$$M^I_3HV_6O_{17} + H_2O = M^I_2H_2V_6O_{17} + M^IOH,$$
$$M^I_3HV_6O_{17} + 3\,M^IOH = 6\,M^IVO_3 + 2\,H_2O$$

oder bei Beibehaltung der alten Auffassung:

$$2\,M^I_2V_4O_{11} = 2\,M^IVO_3 + M^I_2V_6O_{16}.$$

Die Salze der Erdalkalimetalle und das Cd-Salz entstehen durch Umsetzung der angesäuerten Lösungen des Kaliumtetravanadats (Sr-Salz) oder des $NH_4 \cdot VO_3$ mit den entsprechenden Metallsalzen. Sie sind wenig löslich.

$Na_2O \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 3\,H_2O$. Orangegelbe, goldglänzende, schwer in H_2O lösliche Blättchen, die sich aus der heißen, mit V_2O_5 gesättigten Lösung von NaOH abscheiden (Ditte[131a]). Durch Erhitzen der Lösung des $Na_2O \cdot 2\,V_2O_5$ entsteht dagegen ein brauner Niederschlag des Hydrats mit 9 H_2O (Norblad[120]).

$K_2O \cdot 3\,V_2O_5$. Unlösliche, gelbe, schmelzbare Blättchen (Norblad[120]). Das Salz wurde auch mit 1, 5 (Ditte[131a]) und 6 (Norblad[120]) Mol Wasser erhalten.

$(NH_4)_2O \cdot 3\,V_2O_5$. Goldglänzende, rhombische Tafeln oder dünne gelbe Blättchen oder kristallinisches Pulver. 1 Liter H_2O löst bei 100° 1,5 g des Salzes (Ditte[65b]). Es soll auch mit 6 und 5 Mol H_2O kristallisieren (Norblad[120]), Rammelsberg[83]), v. Hauer[125c]), Ditte[65b]).

$SrO \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 13^1/_2\,H_2O$. Große, rote, leichtbeständige Kristalle, die nicht aus Wasser, wohl aber aus der essigsauren Lösung umkristallisiert werden können (v. Hauer[125c, 112b]), Manasse[128]).

$CaO \cdot 3\,V_2O_5 \cdot 12\,H_2O$. Rote, glänzende, leicht lösliche Kristalle (Ditte[131d]).

$CdO \cdot V_2O_5 \cdot 2\,H_2O$. Kleine, rote Kristalle (Ditte[132c, 131d]).

$3\,ThO_2 \cdot 18\,V_2O_5 \cdot 24\,H_2O = ThO_2 \cdot 6\,V_2O_5 \cdot 8\,H_2O$. Braunrotes Pulver, das aus der vom Niederschlage abfiltrierten Lösung des $Th(NO_3)_4$ in $Na_2O \cdot 2\,V_2O_5$ erhalten wurde (Cleve[151]).

Vanadate des Typus $M^I_2O \cdot 4\,V_2O_5$. Monometalloktovanadate oder Vierfachvanadate.

$Na_2O \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 7^1/_2 \cdot 8^1/_2\,H_2O$ entsteht als dunkelgelber Niederschlag, wenn man die mit einem großen Überschuß von NH_4Cl versetzte Lösung von $NaVO_3$ anhaltend kocht und nachher abdampft (Baragiola[141]).

$K_2O \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 1{,}5\,H_2O$ wurde aus der Schmelze des V_2O_5 mit KCl erhalten und bildet graubraune, bronzeglänzende Plättchen (Ephraim[87b]).

$SrO \cdot 4\,V_2O_5 \cdot 11\,H_2O$ wurde als Zersetzungsprodukt des $4\,SrO \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 30\,H_2O$ in Gestalt eines gelbroten Pulvers erhalten (Manasse[128]).

Es sei noch das Vanadat $2\,K_2O \cdot 9\,V_2O_5$ erwähnt, welches der höchsten Sättigungsstufe $Me^IO : V_2O_5 = 1 : 4{,}5$ entspricht und von Ephraim[87]) in violetten Kristallen als unlöslicher Rückstand der Schmelze von 2 Mol KF mit 1 Mol V_2O_5 erhalten wurde. Nach Michaelis[130]) soll auch ein von Cleve dargestelltes fünffaches Vanadat $Sr_2O \cdot 5\,V_2O_5$ (?) existieren, es fehlen aber darüber nähere Angaben.

Zu den Vanadaten gehören noch die Verbindungen des VO_2 mit V_2O_5 wie z. B. $V_2O_4 \cdot 2\,V_2O_5$ und $(VO)_2V_2O_7$, welche Vanadylvanadate oder

Vanadicovanadate genannt wurden und schon bei den Vanadylsalzen besprochen wurden (S. 724).

Doppelvanadate.

Sehr ausgesprochen ist bei den Vanadaten die Neigung, kristallisierte Komplexe zu bilden, in welchen zwei verschiedene Basen mit der Vanadinsäure in Verbindung stehen.

Wird z. B. zu der Lösung eines Alkalivanadats ein Salz einer anderen Base zugefügt, so entsteht aus der konzentrierten Lösung, meistens nach der Ausscheidung eines einheitlichen Vanadats, ein Niederschlag, der neben der Basis des ursprünglichen Vanadats noch diejenige des zugesetzten Salzes in Verbindung mit der Vanadinsäure, oft in veränderlichen Verhältnissen, enthält.

In vielen Fällen besitzen die so entstandenen Kristalle das Aussehen einer einheitlichen Substanz; sie werden jedoch oft als isomorphe Mischungen betrachtet. So wurden z. B. bei Zusatz von KCl zur Lösung oder Mutterlauge des Salzes $5 Na_2O \cdot 8 V_2O_5 \cdot 39 H_2O$ rote, prismatische Kristalle von der Zusammensetzung $2 K_2O \cdot 3 V_2O_5 + 4 (2 Na_2O \cdot 3 V_2O_5) \cdot 35 H_2O$ erhalten oder ein rotes Pulver, welchem die Formel $2 (2 K_2O \cdot 3 V_2O_5) + 3 (2 Na_2O \cdot 3 V_2O_5) \cdot 30 H_2O$ zugeschrieben wurde (Friedheim und Michaelis[146]). In ähnlicher Weise erhielt Baragiola[141]) durch Einwirkung von NH_4Cl auf Lösungen von KVO_3 oder $NaVO_3$ gelbe Kristalle von $(^1/_2 (NH_4)_2O \cdot {}^1/_2 K_2O) V_2O_5 \cdot {}^3/_4 H_2O$ und rote Flitter der Zusammensetzung $3 (^1/_2 (NH_4)_2O \cdot {}^1/_2 K_2O) 5 V_2O_5 \cdot 13 H_2O$, bezw. Kristalle von $4 (^6/_{11} (NH_4)_2O \cdot {}^5/_{11} Na_2O) 7 V_2O_5 \cdot 17^1/_2 H_2O$. Auch Ditte[131e]) hat eine Verbindung $(2 (NH_4)_2O) \cdot K_2O \cdot 5 V_2O_5 \cdot 9 H_2O$ beschrieben, welche in roten Prismen kristallisiert.

Außerdem sind noch folgende isomorphe Mischungen oder gemischte Salze in analoger Weise erhalten worden: $K_2O \cdot 3 SrO \cdot 7 V_2O_5 \cdot 20 H_2O$, $2 K_2O \cdot 2 SrO \cdot 7 V_2O_5 \cdot 18 H_2O$, und $(^1/_5 CaO \cdot {}^4/_5 K_2O) 2 V_2O_5 \cdot 22 H_2O$ (Manasse[128])): $4 (^3/_5 ZnO \cdot {}^2/_5 K_2O) 7 V_2O_5 \cdot 22^1/_2 H_2O$, $(K_2O \cdot ZnO) 5 V_2O_5 \cdot 16 H_2O$ und $3 (^1/_2 CdO \cdot {}^1/_2 ZnO) 5 V_2O_5 \cdot 13^1/_2 H_2O$ (aus Zn- oder Cd-Sulfat und essigsauren KVO_3 oder $3 K_2O \cdot 5 V_2O_5$) (Radau[129])): $BaO \cdot CdO \cdot 3 V_2O_5 \cdot 9 H_2O$ (Weinland und Feige[77])).

$(^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 CaO) 3 V_2O_5 \cdot 11^1/_2 H_2O$ (Radau[139])).

Von demselben Forscher wurden noch zahlreiche Mischsalze von K- mit Mn-, Ni- und Co-Vanadaten dargestellt, wie z. B.:

$2 KVO_3 \cdot 7 Mn(VO_3)_2 \cdot 25 H_2O$, $3 (^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 MnO) 5 V_2O_5 \cdot 16 H_2O$,
$5 (^1/_5 K_2O \cdot {}^4/_5 MnO) 9 V_2O_5 \cdot 8 H_2O$ etc.
$4 (^1/_4 K_2O \cdot {}^3/_4 NiO) 5 V_2O_5 \cdot 17 H_2O$, $3 (^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 NiO) 5 V_2O_5$
$2 (^2/_3 K_2O \cdot {}^1/_3 NiO) 7 V_2O_5 \cdot 23 H_2O$, $(^1/_6 K_2O \cdot {}^5/_6 NiO) V_2O_5 \cdot 4^1/_2 H_2O$
$(^1/_3 K_2O \cdot {}^2/_3 CoO) 5 V_2O_5 \cdot 16^1/_2 H_2O$, $4 (^1/_4 K_2O \cdot {}^3/_4 CoO) 7 V_2O_5 \cdot 21 H_2O$.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören vielleicht noch die S. 724 beschriebenen Metallvanadylvanadate.

Ob diese Substanzen einheitliche Individuen, d. h. Doppelsalze oder nur isomorphe Mischungen sind, kann man mit Sicherheit nicht beurteilen, da weder die Verhältnisse zwischen der Zusammensetzung der Lösungen und derjenigen der aus ihnen ausgeschiedenen Kristalle, noch die Beziehungen der Kristallform dieser Verbindungen zu der der einfachen Vanadate bestimmt worden sind. So kann man die Vermutung aussprechen, daß es sich nur um zufällige Gemische verschiedener Salze handelt. Manasse ist da-

gegen der Meinung, daß die Zusammensetzung $K_2O \cdot 3\,SrO \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 20\,H_2O$ einer Verbindung von der Formel $K_8V_{14}O_{39} \cdot 20\,H_2O + 3\,(Sr_4V_{14}O_{39})\,20\,H_2O$ entspricht, weil dieser Stoff mit dem entsprechenden Strontiumsalz $Sr_4V_{14}O_{39} \cdot 20\,H_2O$ (das seinerseits nach ihm als eine molekulare Verbindung $Sr(VO_3)_2 \cdot 3\,Sr\,V_4O_{11}$ zu betrachten ist) nicht isomorph ist. In ähnlicher Weise schreibt Manasse den monosymmetrischen Kristallen $3\,SrO \cdot K_2O \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 15\,H_2O$ und dem Salze $2\,K_2O \cdot 2\,SrO \cdot 7\,V_2O_5 \cdot 18\,H_2O$ die Formeln von Doppelsalzen $3\,(Sr_4V_{14}O_{39})\,30\,H_2O + K_8V_{14}O_{39} \cdot 30\,H_2O$ und $Sr_4V_{14}O_{39} \cdot 18\,H_2O + K_8V_{14}O_{39} \cdot 18\,H_2O$ zu. Diese Schlußfolgerungen erfordern aber noch eine experimentelle Bestätigung und sind wenig bindend. An die Seite der erwähnten Verbindungen der Orthovanadate vom Typus des Wagnerits und des Apatits (S. 759) sind noch andere komplexe Vanadate zu stellen, in welchen wahrscheinlich komplexe Anionen vorhanden sind.

An diese Verbindungen schließen sich außerdem auch die zahlreichen Säuren und Salze, in welchen V_2O_5 mit anderen Säure-Anhydriden verbunden ist, an.

Es sind dies die Phosphorvanadate, die Vanadinmolybdate und -wolframate und die noch komplizierteren Phosphorvanadinmolybdate, die Phosphorvanadicovanadate, die Silicovanadinmolybdate, die Phosphorwolframarsenicovanadate etc., welche aber in dem besonderen Kapitel der komplexen Säuren (Band IV, 1) besprochen werden.

Es sei an dieser Stelle nur hervorgehoben, daß das Vorkommen dieser komplexen Verbindungen in engem Zusammenhang mit der Eigenschaft der Vanadinsäure, kondensierte Salze zu liefern, zu stehen scheint. In derselben Weise, wie die einfacheren Vanadationen V_2O_5-Moleküle zu addieren vermögen, können in einem Molekül eines Vanadats die Anhydride $WO_3 \cdot MoO_3 \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2 \cdot As_2O_5$ etc. aufgenommen werden, oder kann V_2O_5 an die Anionen der betreffenden Säuren addiert werden.

Verbindungen der Vanadinsäure und ihrer Salze mit Wasserstoffsuperoxyd. Die von H_2O_2 hervorgerufene rote Farbe der Lösungen von Vanadinsäuren und Vanadaten wurde bereits von Baresville[155]) und von Werther[156]) beobachtet. Letzterer zeigte außerdem, daß diese Reaktion vorteilhaft benutzt werden kann, um Spuren von Vanadinsäure nachzuweisen, weil die Lösung selbst bei einem V_2O_5-Gehalt von $^1/_{84000}$ auf Zusatz von H_2O_2 rosarot gefärbt wird. Es ist aber erst Scheuer[144]) gelungen, die Verbindungen zu isolieren, welche die rote Färbung verursachen, und ihre Formel Me^IVO_4 und ihre Eigenschaften festzustellen. Verbindungen, welche mehr aktiven Sauerstoff als diese Pervanadate enthalten, wurden von Melikoff und Pissarjewsky[157]) dargestellt und als Pyropervanadate bezeichnet. Pissarjewsky hat auch die Existenz von Salzen der Formel Me^IVO_5 wahrscheinlich gemacht.[158])

Letzterer hat außerdem gezeigt, daß alle diese Verbindungen wie andere Übersäuren und die Metallsuperoxyde als Salze des Wasserstoffsuperoxyds betrachtet werden können. So läßt sich z. B. KVO_4 als H_2O_2 betrachten, in dem die zwei Wasserstoffatome durch K· und VO^I_2 ersetzt werden $KVO_4 = K(O_2)VO_2$. Zu demselben Schluß führt auch die Luthersche Betrachtungsweise, nach welcher die Übersäuren als Anhydrosäuren aufgefaßt werden.

$VO_2(OH) + H(O_2H) = H_2O + [VO_2(O_2)]'H^\cdot$. Dies sind aber keineswegs Konstitutionsformeln; sie sollen nur andeuten, daß dem Wasserstoff des H_2O_2 saure Eigenschaften zukommen und daß auch in diesen Verbindungen das

Vanadium sich fünfwertig verhält, während dem Sauerstoff des H_2O_2 die Eigentümlichkeiten der Pervanadate zuzuschreiben sind. Daß diese Verbindungen wirklich als Salze der Säure H_2O_2 angesehen werden können, geht besonders daraus hervor, daß aus ihnen durch Einwirkung von Säuren H_2O_2 freigemacht werden kann.

Übervanadinsäure und ihre Salze. Übervanadin- oder Pervanadinsäure HVO_4-Verbindung scheint in fester Form nicht beständig zu sein. Scheurer hat zwar durch Einengen im Vakuum einer Lösung von V_2O_5 in H_2O_2 schmutzig gelbe Krusten erhalten, welche die Reaktionen der Pervanadate zeigten, doch konnte die Substanz nicht analysiert werden. Pissarjewsky[106]) hat aber nachgewiesen, daß die Lösungen, welche durch Einwirkung des H_2O_2 auf Vanadinsäure oder durch Zersetzung des Bariumpervanadats $BaVO_4$ mittels H_2SO_4 entstehen, die charakteristische Färbung der Pervanadate zeigen und auf Zusatz von Salzsäure O_2 und Cl_2 entwickeln, somit die freie Säure HVO_4 vorhanden ist. Die Bildung dieser Säure erfolgt nach der Gleichung $HVO_3 + H_2O_2 = HVO_4 + H_2O$. Das entstandene HVO_4 kann mit Äther nicht aus der Lösung ausgezogen werden. Aus der Tatsache, daß in einigen Fällen bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Lösungen von Vanadinsäure die rote Färbung ausbleibt oder nur nach einiger Zeit auftritt, zog Pissarjewsky den Schluß, daß nicht alle Vanadinsäuren zu HVO_4 umgewandelt werden können, vielmehr nur die Metavanadinsäure HVO_3, welche langsam aus den komplexen Säuren entsteht, oder daß die Verbindungen dieser letzteren mit H_2O_2 ungefärbt sind und langsam in rotes HVO_4 übergehen. Die Bildung von HVO_4 findet am besten bei niedriger Temperatur statt und erfolgt mit gleichzeitiger Sauerstoffentwicklung infolge der katalytischen Wirkung der Vanadinsäure auf die Zersetzung des H_2O_2. Durch Ausschütteln der 0,05 molaren V_2O_5-Lösung in H_2O_2 (0,2237 n), mit Äther und durch Titration der beiden Phasen mit $KMnO_4$ fand Pissarjewsky, daß von einem Vanadiumatom etwa 1 Mol H_2O_2 [gef. 0,87; 1,26; 1,12] gebunden war; die Titrierung mit NaOH (unter Anwendung von Kongorot als Indikator) ergab ferner, daß die Übervanadinsäure sich wie eine einbasische Säure verhält und daß ihr die Formel HVO_4 zukommt. Das Auftreten der basischen Reaktion vor der vollständigen Neutralisation des sauren Wasserstoffs schien außerdem dafür zu sprechen, daß die Übervanadinsäure außerordentlich schwach ist und ihre Salze deshalb weitgehend hydrolytisch gespalten sind. Die Lösung von HVO_4 zersetzt sich beim Stehen unter Sauerstoffabgabe, und die zersetzte Lösung erfordert zur Neutralisation $^1/_2$ oder $^1/_3$ der von der ursprünglichen Lösung verbrauchten Menge NaOH. Diese Erscheinung wurde durch die Annahme erklärt, daß die Zerlegung von HVO_4 unter Bildung von komplexen Säuren, $H_2V_4O_{11}$ oder $H_4V_6O_{17}$, erfolgen könne. Später wurde in der Tat von Düllberg[111]) (s. S. 754) nachgewiesen, daß das letzte Zersetzungprodukt von HVO_4 Hexavanadinsäure ist. $6HVO_4 = H_4V_6O_{17} + H_2O + 3O_2$.

Nach Pissarjewsky liegen zwei Möglichkeiten zur elektrolytischen Dissoziation der Pervanadinsäure vor: $VO_2(O_2H) \longrightarrow (O_2H)' + VO_2^{\cdot}$ oder $VO_2(O_2H) \longrightarrow H^{\cdot} + [VO_2(O_2)]'$, so daß in der Lösung auch das Gleichgewicht $(VO_2)^{\cdot} + (O_2H)' \rightleftarrows (VO_4)' + H^{\cdot}$ herrscht. Die stark saure Reaktion der Lösung zeigt, daß jedenfalls die letztere Dissoziation weitgehend stattfindet.

Pervanadate $MeIVO_4$ und $Me^{II}(VO_4)_2'$. Diese Salze wurden von Scheuer[144]) durch Einwirkung von H_2O_2 auf Lösungen der entsprechenden Metavanadate ($NaVO_3$, KVO_3, $(NH_4)VO_3$, $LiVO_3$) oder durch Umsetzung der $NH_4 \cdot VO_4$-Lösung mit den Metallsalzen ($CdSO_4$, $AgNO_3$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$) dargestellt.

Die freien Salze können nicht immer direkt durch Einengen ihrer Lösungen auskristallisiert werden, weil sie sich oft mit sauren Vanadaten zusammen ausscheiden. Sie wurden deshalb durch Alkohol [$NaVO_4$, NH_4VO_4, $Ca(VO_4)_2$, $LiVO_4$] oder direkt beim Versetzen der NH_4VO_4-Lösung mit den entsprechenden Metallsalzlösungen [$Ba(VO_4)_2$, $Sr(VO_4)_2$, $Pb(VO_4)_2$, $Cd(VO_4)_2$] niedergeschlagen. Sie sind amorph oder mikrokristallinisch, und hellgelb bis tief orangegelb gefärbt.

Verdünnte H_2SO_4 oder Essigsäure zersetzt die Pervanadate unter Entwicklung eines Atoms Sauerstoff pro Mol Me^IVO_4. Mit Salzsäure erfolgt aber diese Reaktion nicht quantitativ, weil gleichzeitig Chlor entweicht.

Die Lösungen der Pervanadate sind nach der Gleichung $MeVO_4 + H_2O = MeVO_3 + H_2O_2$ hydrolytisch gespalten, und aus konzentrierten Lösungen wird daher in Berührung mit platiniertem Platin Sauerstoff entwickelt.[159])

$NaVO_4$. Mikrokristallinischer gelber Niederschlag, der in trockenem Zustande nicht erhalten werden kann, weil er beim Trocknen außerordentlich leicht Sauerstoff abspaltet (Scheuer[144])).

KVO_4. Es ist auch in trockenem Zustande beständig und zeigt mikrokristallinische Struktur (Scheuer[144])).

Die Lösungswärme in Wasser beträgt bei 8—10° —4,155 Cal (Mittelwert von 2 Bestimmungen —4,269, —4,040) (Pissarjewsky[158])).

Reaktionswärme $KVO_3 + nH_2O_2$ (Pissarjewsky[158])):

Anzahl der Mol KVO_3	Anzahl der Mol H_2O_2	Wärmetönung der Reaktion in cal
1	1	+ 9,0
1	2	+ 17,7
1	3,5	+ 17,7
1	4	+ 17,6

Hieraus ergibt sich, daß bei dieser Reaktion außer KVO_4 noch eine Verbindung des KVO_3 mit $2H_2O_2$ entsteht. Auch die Molybdänsäure verhält sich dem H_2O_2 gegenüber ganz analog. Durch Abziehen der Wärmetönung der Reaktion $H_2O_2 = H_2O + O = +23,10$ Cal aus dem thermischen Effekt von $+9,0$ Cal, welcher der Reaktion $KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O$ entspricht, läßt sich die Bildungswärme des KVO_4 in wäßriger Lösung nach der Gleichung $KVO_3 + O = KVO_4$ zu $-14,1$ Cal berechnen.

Durch Einwirkung von 2 Mol H_2O_2 auf 1 Mol KVO_3 kann entweder eine Doppelverbindung $KVO_4 \cdot H_2O_2$ oder das Salz KVO_5 entstehen. Welche von beiden Verbindungen sich bildet, kann nicht entschieden werden. Die Bildungswärme der Reaktion $KVO_3 + O + H_2O_2$ würde $-5,37$, die der Reaktion $KVO_3 + 2O$ $-28,5$ Cal betragen.

Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von KVO_4 (Pissarjewsky[106b])).

v =	128	256	512	1024
Λ =	134,8	138,0	139,2	140,36

$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{128} = 5,56$.

Obwohl die Leitfähigkeit für die $1/_{32}$ und $1/_{64}$ n-Lösungen wegen der durch die Platinelektroden hervorgerufenen Zersetzung des KVO_4 nicht bestimmt werden konnte, geht aus den ausgeführten Messungen mit aller Wahr-

scheinlichkeit hervor, daß KVO_4 ein Salz einer einbasischen Säure HVO_4 ist, weil für eine Reihe von Salzen M^IX die Differenz $\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{128} = 4$ bis 6,8 ist.

Die erwähnte katalytisch beschleunigende Wirkung des Platins auf die Zersetzung $KVO_4 = KVO_3 + O$ wurde von Pissarjewsky[159]) ebenfalls näher studiert, und scheint von dem Grade der Hydrolyse $KVO_4 + H_2O \rightleftarrows KVO_3 + H_2O_2$ abzuhängen. Je größer nämlich die Konzentration an freiem H_2O_2, desto größer ist auch die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung. Durch Ausschüttelungsversuche mit Äther und Titration der beiden Phasen mit $KMnO_4$ konnte gezeigt werden, daß bei 25° in einer $^1/_{15}$ n-Lösung von KVO_4 5,1 Proz. des Salzes in H_2O_2 und KVO_3 hydrolysiert ist. Die Bestimmung der Katalysengeschwindigkeit derselben Lösung in Berührung mit platiniertem Platin, durch Titration mit $^1/_{20}$ norm. $KMnO_4$ verfolgt, hat folgende Zahlen[158b]) ergeben:

	Versuche									
Reaktionszeit in Min. von der ersten Titration an gerechnet	I	30	66	98	133	260	420	1386	1446	1566
	II	120	960	1080	1200					
	III	180	1020	1320	1500					
Anzahl der cm³ $^1/_{20}$ n $KMnO_4$ auf 2 cm³ $^1/_{15}$ KVO_4	I	25,7	24,6	23,6	22,7	19,8	16,5	5,5	5,2	4,5
	II	23	9	7,8	6,7					
	III	21,6	8,4	5,9	4,9					

Hieraus konnte der Schluß gezogen werden, daß in der KVO_4-Lösung sich die Hälfte des H_2O_2 in ca. 618 Min. zersetzt.

$(NH_4)VO_4$, flockiger Niederschlag, der durch Alkohol aus der mit H_2O_2 versetzten gesättigten Lösung von $(NH_4)VO_3$ ausgeschieden wird (Scheuer[144])).

$LiVO_4$, gelber, flockiger Niederschlag (Scheuer, l. c.).

$Ca(VO_4)_2$, gelber, mikrokristallinischer Niederschlag (Scheuer, l. c.)

$Sr(VO_4)_2$, gelber, flockiger Niederschlag (Scheuer, l. c.)

$Ba(VO_4)_2$, amorpher, gelber, schwerer Niederschlag (Scheuer, l. c.).

$Pb(VO_4)_2$, sieht wie das vorige aus (Scheuer, l. c.).

$AgVO_4$, gelbbrauner, dicker Niederschlag (Scheuer, l. c.).

$Cd(VO_4)_2$, gelber, mikrokristallinischer Niederschlag (Scheuer, l. c.).

Die Pervanadate von Mg, Al, Mn, Co, Ni und Cu konnten von Scheuer nicht dargestellt werden.

Pyropervanadate (Melikoff und Pissarjewsky[157])). Die Metaübervanadinsäure besitzt, wie andere Übersäuren, die Eigenschaft, mit Metallhyperoxyden Verbindungen zu bilden. Setzt man zu den Lösungen der Metapervanadate Me^IVO_4 Wasserstoffsuperoxyd und ein Metallhydroxyd zu, so erfolgt eine Reaktion, die durch folgendes Schema veranschaulicht wird:

$$\begin{matrix} Me^IO{-}V(=O)\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \\ + H_2O \longrightarrow \\ Me^IO{-}V(=O)\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \end{matrix} \quad \begin{matrix} Me^IO{-}V(OH)\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \\ \overset{|}{O} \\ (OH)(Me^IO)\!>\!V\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \end{matrix} \quad \begin{matrix} Me^IOOH \\ + \\ Me^IOOH \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (Me^IO)(Me^IOO)\!>\!V\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \\ \overset{|}{O} \\ (Me^IOO)(Me^IO)\!>\!V\!<\!\begin{smallmatrix}O\\|\\O\end{smallmatrix} \end{matrix} + 2H_2O$$

Aus den Ionen VO_4' der Metapervanadate entstehen unter Aufnahme eines Mol H_2O diejenigen der vierbasischen Pyropervanadinsäure $H_4 \cdot (V_2O_9)'''' = V_2O_3(2O_2)2OH$, aus welcher sich beim Ersatz zweier Wasserstoffatome durch

$2Me^I$ und der übrigen zwei durch zwei Reste von Metallperoxyden (Me^IO) die Pyropervanadate des Typus $V_2O_3(2O_2)\equiv\!\!\begin{matrix}Me^I\\OOMe^I\\OOMe^I\\Me^I\end{matrix}$ bilden. Es können aber auch 3 oder alle 4 Wasserstoffatome der Pyropervanadinsäure durch ebensoviele (Me^IO)-Gruppen ersetzt werden; so erhält man die an aktivem Sauerstoff noch reicheren Salze

$$\begin{matrix}MeO_2\\MeO_2\end{matrix}\!\!>V\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix},\quad \text{O (Brücke)},\quad \begin{matrix}MeO_2\\MeO_2\end{matrix}\!\!>V\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix} \quad \text{und} \quad 2(MeOO=V\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix},\quad \text{O (Brücke)},\quad 2(MeOO=V\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$$

Mit zunehmendem Gehalt der (MeO—O)-Gruppen werden diese Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur unbeständiger. Verbindungen der Orthopervanadinsäure von der Zusammensetzung $(RO_2)_3\equiv VO_4$ wurden nicht erhalten, es scheint aber, daß die Existenz solcher Salze für tiefe Temperaturen aus Analogiegründen vorausgesagt werden kann, indem das Silbersalz Ag_7NO_{11}, welchem wahrscheinlich die Formel $(AgOO)_3\equiv N\!\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\ 2Ag_2O_2$ zukommt, bekannt ist.

Ammoniumpyropervanadat $(NH_4)_4\cdot V_2O_{11} = \begin{matrix}[(NH_4)O]_2\\(NH_4)_2\end{matrix}\!\!\gg V_2O_9$ bildet ein gelbes, kristallinisches, aus rhombischen Prismen bestehendes Pulver und wird durch Alkohol aus der mit Ammoniak und H_2O_2 versetzten Lösung des $NH_4\cdot VO_3$ ausgefällt. Es wird von konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von O_2 und O_3 zersetzt, desgleichen von verdünnten Säuren unter Bildung von H_2O_2. Die wäßrige Lösung ist hydrolytisch gespalten, weil sie nach Ammoniak riecht. Da nur vier der elf Sauerstoffatome dieser Verbindung aktiv sind, und aus ihr ein Salz mit $4(NH_4O)$-Resten nicht erhalten werden konnte, wurde darin ein Beweis für die symmetrische Lage der beiden eingeführten (NH_4O) erblickt; Melikoff und Pissarjewsky haben für diese Verbindung die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix}NH_4O\\NH_4O{-}O\end{matrix}\!\!>\overset{O-O}{\underset{}{\overset{\vee}{V}}}-O-\overset{O-O}{\overset{\vee}{V}}\!\!<\!\!\begin{matrix}ONH_4\\OONH_4\end{matrix}$$

vorgeschlagen.

$\begin{matrix}(KO)_3\\K\end{matrix}\!\!\gg V_2O_9$ (?) entsteht als amorpher, gelblicher Niederschlag, wenn zu der mit KOH und H_2O_2 versetzten Lösung des weiter unten beschriebenen $K_8V_5O_{26}$ Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur zugesetzt wird. Die Zusammensetzung dieses Salzes konnte aber analytisch nicht genau bestimmt werden.

$(KO)_4\equiv V_2O_9$ wurde als flockiger, schmutziggrüner Niederschlag erhalten, als man die Lösung des $K_8V_5O_{26}$ in derselben Weise, wie im vorigen Falle, aber bei 0°, behandelte. Das trockene Salz zersetzt sich unter O_2-Entwicklung und verpufft beim Erwärmen.

$K_8V_5O_{26} \cdot 2H_2O = (3K_2O_2VO_4 \cdot 2KVO_4 + 2H_2O?)$ scheidet sich in gelben, prismatischen Kristallen des rhombischen Systems aus der mit KOH und H_2O_2 versetzten gesättigten Lösung von KVO_4. Bei 19° sind in 100 g H_2O 0,855 g des Salzes löslich. Seine Lösung entwickelt auf Zusatz von H_2SO_4 oder durch Erwärmen Sauerstoff. Das Salz wird durch konz. H_2SO_4 unter O_2 und O_3-Abgabe zersetzt. Auch dieses Salz ist in wäßriger Lösung, wie KVO_4 unter H_2O_2 Abspaltung hydrolysiert. Eine Lösung, welche $^{10}/_{1425}$ Mol $K_8V_5O_{26}$ pro Liter enthält, ist zu 1,7 Proz. gespalten. Auch in diesem Falle ist die Geschwindigkeit der durch Platinschwarz hervorgerufenen Sauerstoffentwicklung der Menge des freien abgespalteten H_2O_2 proportional, wie aus folgender Tabelle hervorgeht.

Katalyse der $^{10}/_{1425}$-molaren Lösung von $K_8V_5O_{26}$

Reaktionszeit in Minuten	I	80	204	402	1482	1662	1842
	II	180	1080	1260	1560		
ccm $^1/_{20}$ n $KMnO_4$ auf 2 cm³ Lösung	I	25,4	23,6	21,3	14	13,1	12,15
	II	24	16	15	13,6		

Hieraus folgt, daß in dieser Lösung von $K_8V_5O_{26}$ sich die Hälfte des H_2O_2 in 1566 Min. zersetzen würde, also etwa 2,5 mal langsamer als im Falle einer KVO_4-Lösung von demselben H_2O_2-Gehalt (Pissarjewsky[159]).

Leitfähigkeit von $^1/_8$ $K_8V_5O_{26}$ (Pissarjewsky[158b]).

$v =$	32	64	128	256	512	1024
$\Lambda =$	92,06	103,25	107,45	114,02	115,44	116,22

$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32} = 24,16.$

Aus dem Wert von Δ läßt sich nicht schließen, daß es sich um ein Salz einer zweibasischen Säure handelt. Die Leitfähigkeitsmessungen scheinen aber mit der Annahme von Melikoff und Pissarjewsky[157]) vereinbar, wonach dieser Verbindung die Formel eines Doppelsalzes $3K_4V_2O_{12} \cdot 4KVO_4 \cdot 4H_2O$ zukommen würde, in welchem

$$3\ \text{Mol}\ \begin{matrix}KOO\\KO\end{matrix}\!\!>\!\underset{\overset{\wedge}{O-O}}{V}\!-O-\!\underset{\overset{\wedge}{O-O}}{V}\!<\!\!\begin{matrix}OOK\\OOK\end{matrix}\quad \text{mit}\ 4\ \text{Mol}\ KO-\overset{\overset{O}{\vee}}{V}\!\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$$

gebunden wären. Das analytisch bestimmte Verhältnis $K_2O : V_2O_5$: aktiver Sauerstoff = 8 : 5 : 19 steht mit der angegebenen Formel in guter Übereinstimmung. Der Nachweis der Richtigkeit dieser oder jener Auffassung ist aber noch nicht geliefert worden und die vorgeschlagene Formel ist mit allem Vorbehalt anzunehmen.

Zu den Vanadinsäurederivaten, welche aktiven Sauerstoff wie die Peroxyde des H_2O_2-Typus enthalten, gehören noch die schon S. 725 erwähnten Fluoxyverbindungen komplizierter Zusammensetzung: wie $K_9HV_8F_2O_{32} \cdot 4H_2O$, $K_9HV_8F_2O_{31} \cdot 3H_2O$ und die kristallinische gelbe Substanz $(NH_4)_5V_4FO_{21} \cdot 3H_2O$, welche durch Einwirkung von H_2O_2 auf die Oxyfluoride $2KF \cdot VOF_3$ und $3NH_4F \cdot VOF_3$ dargestellt wurden.

Verbindungen, in welchen die Wertigkeit des Vanadiums unbestimmt ist.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehören die schon S. 724 erwähnten und zu den Vanadicovanadaten gerechneten Oxyde, welche Berzelius dargestellt hat:

Purpurfarbiges Vanadiumoxyd wurde durch partielle Oxydation des

Vanadiumdioxydhydrats dargestellt und liefert mit Wasser eine dunkelpurpurne Lösung (kolloidal?).

Grünes Vanadiumoxyd entsteht durch Oxydation des V_2O_3 oder des V_2O_4-Hydrats an der Luft oder durch Schmelzen des V_2O_3 mit V_2O_5 (1:6) oder durch Konzentrieren der Lösungen von Alkalivanaditen mit Alkalivanadaten. Das Oxyd wurde als ein Gemisch von VO_2 und V_2O_5 angesehen.

Gelbgrünes Vanadiumoxyd bildet sich durch Einwirkung der Alkalivanadate auf die gesättigten Lösungen von Vanadylsalzen.

Pomeranzengelbes Vanadiumoxyd wurde kristallinisch erhalten durch Verdunsten der an der Luft oxydierten Lösungen der niederen Oxyde.

Diese Substanzen sind vermutlich nur Gemenge mehrerer chemischer Individuen.

Die chemische Individualität der folgenden Verbindungen ist dagegen als sichergestellt zu betrachten, doch ist aus ihrer Zusammensetzung kein Schluß über die Anzahl der in ihnen wirksamen Valenzen des Vanadiums zu ziehen, weil es mit anderen Elementen, die mit wechselnder Wertigkeit tätig sein können, gebunden ist, und diese Verbindungen keine der Eigentümlichkeiten zeigen, welche die verschiedenen Oxydationsstufen des Vanadiums charakterisieren. Sie sind nämlich sehr schwerlöslich und zeigen keine Neigung, glatt in bestimmte salzartige Verbindungen überzugehen. Sie reagieren zwar mit manchen Reagenzien, aber die Natur dieser oder die zu hohe Reaktionstemperatur erlauben nicht, aus den entstandenen Produkten auf die Oxydationsstufe der ursprünglichen Verbindungen zu schließen. Die hier in Frage kommenden Stoffe sind Carbide, Phosphide, Silicide und Nitride, d. h. Verbindungen des V mit den ihm im periodischen System am nächsten stehenden Elementen. Da diese Elemente dem V hinsichtlich ihrer Elektroaffinität nahestehen, entbehren die Verbindungen einer ausgeprägten Polarität der Komponenten und bilden Zwischenglieder zwischen Legierungen und eigentlichen Salzen. In dieser Hinsicht würde das kristallinische VAl[33]) das erste Glied dieser Klasse bilden.

Vanadiumcarbide. Metallisches Vanadium nimmt bei höherer Temperatur, wie Fe, Cr, Mn usw., Kohlenstoff auf (vgl. S. 687). Der Kohlenstoffgehalt der so entstandenen Produkte hängt von der Temperatur ab, auf welche das Gemisch erhitzt wird.

So entsteht bei der Reduktion des V_2O_5 mit Kohle im elektrischen Ofen eine Kohlenstofflegierung, die 17 bis 25 Proz. C (Moissan[26a]) enthält, oder eine weiße, glänzende Schmelze mit 4 bis 5 Proz. C (Moissan[26b])), je nachdem ein Strom von 1000 Amp. mit 70 Volt oder von 900 Amp. mit 50 Volt angewandt wurde. Je höher die Temperatur, desto größer ist der Kohlenstoffgehalt der erhaltenen Produkte, und nach Moissan sollen auf diese Weise nacheinander die bestimmten Verbindungen V_3C, V_3C_2, V_2C_2 und V_2C_3 entstehen. Diese Ansicht scheint auch durch die Untersuchungen von Nicolardot[160]) über Vanadiumstahl bestätigt zu werden. Näher beschrieben wurde aber nur das Carbid VC, welches dieselbe Zusammensetzung wie die Carbide von Nb, Ta, Ti, Zn, W und Mo zeigt. Es wurde von Moissan[26b u. c]) durch Erhitzen von V_2O_5 mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen (900 Amp. und 50 Volt) erhalten. Es ist bei der höchsten Temperatur des elektrischen Ofens flüchtig und schmilzt bei einer über dem Schmelzpunkt des Molybdäns gelegenen Temperatur. VC bildet schöne Kristalle, deren sp. Gew. 5,36 beträgt. Es ist härter als Quarz. Es ist gegen chemische Reagenzien sehr widerstands-

fähig und wird in der Kälte nur von HNO_3 angegriffen. H_2O, H_2S und HCl sind selbst bei Rotglut ohne Wirkung. Es wird aber bei dieser Temp. von N_2, NH_3, O_2 und $KClO_3$ angegriffen. Chlor wirkt schon unter 500° ein. Es scheint auch, daß Zusatz von V zum Stahl die Bildung eines Doppelcarbids mit Eisencarbid Fe_3C bedingt, dessen Vorhandensein vermutlich die Zerbrechlichkeit und die Ungleichmäßigkeit der an Kohlenstoff und Vanadium überreichen Vanadiumeisenlegierungen hervorruft (Guillet[161], Nicolardot[160]). Nicolardot glaubt aus verschiedenen Eisenvanadiumlegierungen die Doppelcarbide $Fe_3C \cdot 38(V_8C_2)$, $Fe_3C \cdot 60(V_4C_3)$ und $Fe_3C \cdot 75(V_4C_3)$ isoliert zu haben. In dieser Hinsicht würde sich das Vanadium analog den Elementen Mo, W, Cr, Mn, von denen Doppelcarbide mit Fe_3C wohl bekannt sind, verhalten.

Vanadiumsilicide. Es ist eine schon lange bekannte Tatsache, daß beim Erhitzen des metallischen Vanadiums in Glas- oder Porzellanröhren siliciumhaltige Verbindungen dieses Elements entstehen (Roscoe[23a]). Eine ähnliche Siliciumverbindung war wahrscheinlich auch die von Johnston[25]) durch Glühen des V_2O_5 im Tiegel erhaltene metallähnliche Masse. Moissan und Holt[37]) ist es später gelungen, wohldefinierte Verbindungen dieser Elemente im elektrischen Ofen darzustellen.

V_2Si entsteht durch Erhitzen der Mischungen von V_2O_3 und Si, oder V_2O_3, Si und C oder endlich V_2O_3, Si und Cu im elektrischen Ofen. Die Rohprodukte werden durch Behandeln mit kochender 50 proz. HNO_3 und mit 10 proz. K_2CO_3 gereinigt. V_2Si bildet metallische, glänzende Prismen von sp. G. 5,48 bei 17°, welche härter als Glas sind. Es wird von den Halogenen F, Cl, Br, nicht aber von J angegriffen, von HCl bei 800°, von Na bei Rotglut und von Kupfer erst bei Temperaturen des elektrischen Ofens. In H_2O, Alkohol, Säuren und Alkalien ist es kaum, in verdünnter Fluorwasserstoffsäure dagegen schon in der Kälte leichtlöslich. Durch eine geschmolzene Mischung von Salpeter und Soda kann V_2Si bei dunkler Rotglut leicht oxydiert werden.

VSi_2 entsteht durch Einwirkung von schmelzendem Silicium auf die vorige Verbindung oder direkt durch Erhitzen einer Mischung von 1 T. V_2O_3 mit 5 T. Si im elektrischen Ofen unter Anwendung von 1000 Amp. bei 50 Volt. Das Rohprodukt wird, wie im vorigen Falle, gereinigt, die Entfernung des beigemengten Graphits erfolgt durch Schlämmen mit Bromoform. Es kann auch nach dem aluminothermischen Verfahren aus einer Mischung von V_2O_5, Si und Mg dargestellt werden. VSi_2 kristallisiert in metallglänzenden Prismen von sp. Gew. 4,42. Es ist härter als Glas und verhält sich chemischen Reagenzien gegenüber ähnlich dem anderem Silicid, scheint aber widerstandsfähiger zu sein (Moissan und Holt[37]).

Vanadiumnitride. VN wurde schon S. 710 unter den Verbindungen von V^{III} beschrieben, weil ihr chemisches Verhalten auf Dreiwertigkeit des V deutet.

VN_2, Vanadiumdinitrid, bildet sich, wenn man gasförmiges Ammoniak über erhitztes $VOCl_3$ bis zum Verschwinden der weißen Dämpfe von Ammoniumchlorid leitet. Durch stärkeres Erhitzen wird VN_2 in VN umgewandelt. Die mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschene und im Vakuum getrocknete Substanz bildet ein schwarzes Pulver, welches sich an der Luft unter NH_3-Entwicklung oxydiert wird (Uhrlaub[162], Roscoe[91]).

Vanadiumphosphid (?). Metallisches Vanadium verbindet sich mit Phosphor bei Rotglut nicht; doch erhielt Berzelius[6]) durch Erhitzen des Vana-

dylphosphats bei Weißgluthitze mit wenig Zucker eine graue, poröse, ungeschmolzene Masse, welche durch Zusammendrücken graphitisches Aussehen annimmt.

Literatur.

1) v. Humboldt, Annales du Museum national d'histoire naturelle de Paris 1804 u. Gilberts Ann. **18**, 118, 1804 u. **71**, 7.

2) Collet Descotils, Ann chim. phys. [1] **53**, S. 268.

3) Del Rio, Gazette de Mexico, 12. Nov. 1802, Ann. de Ciencias Naturales, Heft 19, 1802 u. Tables minéralogiques von Kersten (Übersetzung von Del Rio), Mexiko 1802, vergl. auch „Le Vanadium" von P. Nicolardot, Paris, S. 9—12. [S. 316.

4) Sefström, Pogg. Ann. **21**, 43; vergl. Schweigger, Journ. Pharm. Chem. **62**,

5) Wöhler, A. W. v. Hoffmann, „Briefwechsel Justus v. Liebigs u. Friedrich Wöhlers"), 1, 38, 39. W. a. L. Brief vom 2. Januar 1831) u. Pogg. Ann. **21**, 49.

6) Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1, 1831.

7) Piccini u. Marino, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 71.

8) Ausführlichere Angaben über die Verbreitung des Vanadiums sowie über seine Mineralien findet man in Gmelin-Krauts Handbuch II, 2, S. 227, sowie im Traité de Chimie Minérale von Moissan, Tome II, Heft 1, S. 98, und in der Monographie „Le Vanadium" von Nicolardot, Paris, S. 16—48, und „Das Vanadium" von Ephraim (Enke, Stuttgart 1904), sowie in der Arbeit von Ricciardi, Sulla diffusione del Vanadio nel regno minerale e vegetale. Atti R. Acc. Gioenia di Catania, 1883, Gazz. chim. Ital. **13**, 259, 1883. [Conférence 1882.

9) Dieulafait, Compt. rend. **93**, 85, 1881 u. Association scientifique de France,

10) Ditte, Compt rend. **138**, 1303, 1904.

11) Hasselberg, Of versigt of kongl. vetens Kaps. Akademicus Förhandlinger, 1899.

12) Wöhler, Mineralanalyse, Göttingen 1861, S. 151.

13) Patera, Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hütt. 31, 1856, u. Jahresber. 1856—377.

14) v. Hauer, a) Wien. akad. Ber. **20**, 37, J.-B., 1856, 377; b) J. prakt. Chem. 69, 388.

15) Deville, Compt. rend. **49**, 210, Jahresber. 1859, 177.

16) Beauvallet, Compt. rend. **49**, 310.

17) Forchhammer, Overs over. K. Danske, Vid. Selsk. Forh., 1864, 88.

18) Osmond u. Witz, Compt. rend. **95**, 42.

19) Roscoe, Liebigs Ann. Pharm. Suppl. **6**, 82; Phil. trans. **158**, (1867), 1.

20) Nicolardot, „Le Vanadium", Encyclopédie scient. des Aide-Mémoire (Gauthier, Villard, Masson et Cie., Paris): a) S. 60—65; b) S. 70—71; c) S. 83.

21) Ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Methoden mit Literaturangabe findet man in Gmelin-Krauts Handbuch; II. 2. S. 235 u. ff.; Frémy, Encyclopédie chimique, Paris 1896, T. III, S. 95—102; Ephraim, „Das Vanadin und seine Verbindungen". Enke 1904, Nicolardot, „Le Vanadium" etc.

22) Smith, Journ. Soc. chem. Ind. **20**, 1183.

22a) Metallurgie 1906, Bd. 3, S. 698; Chem.-Ztg. **30**, 455, 1906.

23) Roscoe, a) Lieb. Ann. Suppl. **7**, 70; Phil. Trans. **159** II, 689; b) Lieb. Ann. Suppl. **8**, 95; Phil. Trans. **160**, II, 317.

24) Šafarik, Lieb. Ann. **59**, 97.

25) Johnston, N. Edin. Journ. of Sc. **5**, 166, 318.

26) Moissan, a) Compt. rend. **116**, 1225, 1893; b) Compt. rend. **122**, 1297; c) Ztschr. f. anorg. Ch. **14**, 174.

27) Goldschmidt, Elektrochem. Ztschr. **4**, 16.

28) Kaufmann, Inaug.-Dissert., Berlin 1904.

29) Weiß u. Aichel, Lieb. Ann. **337**, 380, 1904.

30) Cowper-Coles, Eng. a. Min. Journ. **67**, 744.

31) Gin, L'Electricien **25**, 5, 1903.

32) Mache, Wiener Bericht **106**, 2a, 590, 1897.

33) Matignon u. Monnet, Compt. rend. **134**, 542.

34) Marino, Ztschr. f. anorg. Ch. **39**, 152.

34a) Luther u. Wilson, Ztschr. f. physik. Ch. **34**, 493, 1900.

35) Muthmann u. Fraunberger, Sitz.-Ber. d. K. B. Ak. d. Wiss. zu München 1904, II, S. 221.
36) Piccini u. Marino, Ztschr. f. anorg. Chem. **32**, 55.
37) Moissan u. Holt, Compt. rend. **135**, 78, 493.
38) Piccini, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 204.
39) Kay, Journ. Chem. Soc. **37**, 728.
39a) Petersen, Ber. **36**, 1911, 1903; Ztschr. f. anorg. Chem. **38**, 345, 1904.
40) Ephraim, Ber. **36**, 1911.
41) Petersen, Vanadinet og dets naermeste Analoger 1888; Journ. prakt. Chem. [N. F.] **40**, 44, 194, 271; Ber. **21**, 3257, 1888.
42) Halberstadt, Ber. **15**, 1619.
43) Piccini u. Brizzi, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 394, 1899.
44) Locke u. Edwars, Am. Chem. Journ. **20**, 594.
45) Stehle, Proc. chem. Soc. **19**, 222.
46) Šafarik, a) Wien. akad. Ber. **33**, 1; b) ibid. **47**, 246.
47) Czudnowicz, Pogg. Ann. **120**, 32.
48) Read, Journ. chem. Soc. **65**, 313.
49) Ditte, a) Compt. rend. **101**, 1487; b) ibid. **101**, 698.
50) Brierley, Journ. chem. Soc. **119**, 30.
51) Vogt, Ztschr. f. prakt. Geologie **274**, 77, 1899.
52) A. Stähler u. H. Wirthwein, Ber. **38**, 3978, 1905.
53) Piccini u. Giorgis, Gazz. chim. Ital. **22**, I. Sem. 1892.
54) Mauro u. Scacchi, Rend. R. Acc. Lincei 1888.
55) Speranski, Journ. russ. phys.-chem. Ges. **28**, 332.
56) Cioci, Ztschr. f. anorg. Chem. **19**, 308.
57) Piccini, a) Ztschr. f. anorg. Chem. **11**, 106; b) ibid. **13**, 441.
58) Bültemann, Ztschr. f. Elektrochem. **9**, 141, 1904.
59) Smith u. Exner, Journ. am. chem. Soc. **24**, 573.
60) Rogers, Journ. amer. chem. Soc. **25**, 298.
61) Ephraim, „Das Vanadium und seine Verbindungen". Sammlg. chem. u. chem.-techn. Vorträge, Bd. IX. Enke, Stuttgart 1904. a) S. 26; b) 33.
62) Guyard, Bull. Soc. chim. [2] **25**, 58 u. 351.
63) Koppel, Goldmann u. Kaufmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **45**, 345, 1905.
64) Crow, Journ. chem. Soc. [2] 30, 453, 1876.
65) Ditte, Compt. rend. a) **102**, 1310; b) **102**, 918; c) **102**, 759; d) **102**, 1019.
66) Buff u. Wöhler, Lieb. Ann. **110**, 277, 1859.
67) Herrenschmidt, Compt. rend. **139** 635, 1904; N. Metallurgie, 1904, S. 524.
68) Koppel u. Behrendt, Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 154, 1903.
69) Gerland, a) Ber. **9**, 869; b) Ber. **11**, 98.
70) Bevan, Chem. News **38**, 294.
71) Howaldt, Inaug.-Dissert., Bern 1903.
72) Rutter, Z. f. Elektrochem. **12**, 230.
72a) Marino, Ztschr. f. anorg. Chem. **50**, 49, 1906.
73) Baker, a) Lieb. Ann. **202**, 254; c) Journ. chem. Soc. **33**, 384; Ber. **11**, 1722.
74) Piccini u. Giorgis, Rend. R. Acc. Lincei **5**, 592, 1888.
75) Goldmann, Inaug.-Dissert., Berlin 1903.
76) Brauner, Monatshefte f. Chem. **3**, 58.
77) Weinland u. Feige, Ber. **36**, 260.
78) Ellram, Chem.-Zeitung, Rep. **20**, 153, u. Chem. Centralbl. 1896, II, 211.
79) Koppel u. Goldmann, Ztschr. f. anorg. Chem. **36**, 281, 1903.
80) Koppel u. Behrendt, Ber. **34**, 3929, 1901.
81) Matignon u. Bourion, Chem.-Zeitg. **29**, 781, 1905.
82) Gibbs, Am. chem. Journ. **7**, 209; Am. acad. Proc. **21**, 50.
83) Rammelsberg, Verh. d. Berl. Akad. 1883, 7.
84) Ditte, Compt. rend. **103**, 55.
85) Ditte, Ann. de chim. et phys. **13**, 24.
86) Smith u. Hibbs, Ztschr. f. anorg. Chem. **7**, 41.
87) Ephraim, a) Ztschr. f. anorg. Chem. **35**, 66 u. 80, 1903; b) ibid. **7**, 471.
88) Thorpe, Chem. News **24**, 287.

89) Šafarik, Journ. prakt. Chem. 76.
90) L'Hôte, Compt. rend. **101**; Ann. chim. phys. [6] **22**, 407, 1891.
91) Agafonoff, J. russ. phys.-chem. Ges. **35**, 649—651; Chem. centr. 1903, II, 1269.
92) Bedson, Ann. Pharm. **180**, 235.
93) Matignon, a) Chem.-Zeitung **29**, 986, 1905; b) Compt. rend. **138**, 82, 1904.
94) Nordenskiöld, Pogg. Ann. **112**, 160; J.-B. **1860**, 164.
95) Carnelley, Journ. chem. Soc. **33**, 273.
96) Werner von Bolton, Ztschr. f. Elektrochem. **11**, 45, 1905.
97) Frémy, Encyclopédie Chimique III, 8. Heft, S. 102.
98) Gmelin-Krauts Handbuch II, **2**, 240.
98a) F. A. Gooch u. R. W. Curtis, Z. f. anorg. Chem. **38**, 246, 1904.
99) Hundeshagen, Chem.-Zeitung **29**, 799, 1905.
100) Moissan, Bull. Soc. Chim. [3] **15**, 1278, 1896.
101) Hoffmann u. Küspert, Ber. **31**, 64.
102) v. Knorre u. Arndt, Ber. **33**, 38.
103) de Haën, D. R. P. 128 616.
104) Küster, 76. Versammlung d. Naturforscher u. Ärzte in Breslau. Ztschr. f. Elektroch. **10**, 859; Ztschr. f. anorg. Chem. **42**, 453.
105) J. Brode, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 260, 1901.
106) Pissarjewsky, a) Ztschr. f. phys. Chem. **43**, 173, 1903; b) ibid. **43**, 160.
107) Tobin, Apoth.-Zeitg. **14**, 661; Lumière, J. pharm. Chem. [5] **30**, 520, 1894; Liesegang, Phot. Archiv **34**, 209, 1893.
108) Witz u. Osmond, Ber. **15**, 1462; Guillon, Mon. de la teinture **25**, 368, 1878; Hommey, B. Soc. de Rouen **263**, 1876.
109) Zeitschr. f. angew. Chem. **219**, 1899; Leblond et David, B. général de térapeutique **145**, 851, 1903; Lyonnet, Martz et Martin, Lyon médical, **97**, 643, 1901 u. **90**, 9—12, 1899.
110) Witz u. Osmond, Bull. Soc. Chim. [2] 45, 309; Laran, Compt. rend. soc. Biol. **50**, 221; Presse Medic. **7**, 32; Lyonnet Guinard, Martz et Martin, C. r. soc. Biol. **51**, 707, 1899.
111) Düllberg, Ztschr. f. phys. Chem. **45**, 175.
112) v. Hauer, a) Wien. akad. Ber. **36**, 454; b) Journ. prakt. Chem. **80**, 324.
113) Fritzsche, a) Petersb. akad. Ber. **9**, 202; b) Journ. prakt. Chem. **53**, 93.
114) Manasse, Lieb. Ann. **240**, 23.
115) Gerland, a) Journ. prakt. Chem. [2] **4**, 139; b) Ber. Chem. Ges. **10**, 1515, 1877; Bull. Soc. Chim. [2] **19**, 501.
116) Ditte, a) Compt. rend. **105**, 1067; b) ibid. **106**, 270.
117) Werner, „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chem." S. 139, Braunschweig 1905.
118) Melikoff u. Kasanezky, Ztschr. f. anorg. Chem. **28**, 242, 1901.
119) Ephraim, Ber. **36**, 1177, 1903.
120) Norblad, Upsala Univ. Årsskr. 1873.
121) Krüß u. Ohnmais, Lieb. Ann. **263**, 39; Ber. **23**, 2547.
122) Krüß, Zeitschr. f. anorg. Chem. **3**, 264, 1893.
123) Locke, Am. chem. Journ. **20**, 273.
124) Berzelius, Lehrbuch, V. Aufl., S. 329, 755.
125) v. Hauer, Wiener Akad. Ber. a) **21**, 333, 1856; b) **78**, 156, 1859; c) **38**, 451.
126) Carnelley, Journ. chem. Soc. **11**, 323 u. Lieb. Ann. **166**, 155.
127) Norblad, Ber. 1875, S. 126 (vergl. auch 120).
128) Manasse, Inaug.-Dissert., Berlin 1886 (u. 114).
129) Radau, Inaug.-Dissert., Berlin 1888; Ann. 251.
130) Michaelis, Inaug.-Dissert., Berlin 1893.
131) Ditte, Compt. rend. **104** a) 902; b) 1061; c) 1168; d) 1705; e) 1844.
132) Ditte, Compt. rend. **66** a) 275; b) 846; c) 1048; d) 1226.
132a) Prandtl, Ber. **38**, 1305, 1905.
132b) Prandtl (und Rosenthal), Mitteilungen der Münch. chem. Ges. Sitz vom 9. März 1906; Chem.-Zeit. **30**, 318 (7. April 1906).
133) Hall, Journ. chem. Soc. 1887, 1, 781.
134) Rammelsberg, Pogg. Ann. **98**, 249.

135) Hautefeuille, a) Compt. rend. 77, 896; b) ibid. 90, 744—747, 1880.
136) Ostwald, „Grundlinien der anorg. Chemie", 2. Aufl., S. 542.
137) de Schulter, Bull. Soc. chim. [3] 23, 159.
138) Chabus, Pogg. Ann. 100, 297.
139) Blomstrand, Ber. 8, 126.
140) Volck, Ztschr. f. anorg. Chem. 6, 161.
141) Baragiola, Inaug.-Dissert., Bern 1902.
142) Chabrié, Ann. chim. phys. [7] 26, 228.
143) Baker u. Sugiura, J. chem. Soc. 35, 715.
144) Scheuer, Inaug.-Dissert., Würzburg 1897 u. Ztschr. f. anorg. Ch. 16, 284, 1898.
145) Friedheim, Ber. 22, 355, 1899.
145a) Hofmann u. Kohlschütter, Z. f. anorg. Ch. 16, 463, 1898.
145b) Ber. 31, 64.
146) Friedheim u. Michaelis, Ztschr. f. anorg. Ch. 5, 437.
147) v. Rex, Dissert., Bern 1901.
148) Greilich, Kristall. opt. Untersuchungen 1858, S. 197.
149) Schmitz-Dumond, Inaug.-Dissert., Berlin 1891.
150) Rothembach, Inaug.-Dissert, Berlin 1891.
151) Cleve, Bihang K. Svenks., Ak. Handl. 2 n, 6, 21.
152) Prandtl, Ber. 38, 657, 1905.
153) Rammelsberg, Wiedemanns Ann. Phys. [2] 20, 928—948.
154) Lindemann, Ztschr. f. analyt. Chem. 18, 99.
155) Baresville, Ann. Chim. Phys. [3] 20, 364; Jahresber. 1847/48, 418.
156) Werther, Journ. prakt. Chem. 83, 195, 1861, Jahresber. 1861, 849.
157) Melikoff u. Pissarjewsky, Ztschr. f. anorg. Ch. 19, 405.
158) Pissarjewsky, a) Z. phys. Chem. 40, 368, 1902; b) ibid. 43, 160.
159) Pissarjewsky, Z. anorg. Chem. 32, 341, 1902.
160) Nicolardot, Compt. rend. 138, 1904; Revue d'artillerie 1904.
161) Guillet, Compt. rend. 138, 367, 408.
162) Uhrlaub, Pogg. Ann. 53, 134.
163) Holverscheit, Dissert., Berlin 1890.
164) Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Ch. II, S. 201, 2. Aufl.
165) Bettendorff, Pogg. Ann. 160, 126.
166) Claassen, Am. Chem. Journ. 7, 394.
167) Rose, Handb. d. anal. Chem.
168) Carnot, Compt. rend. 104, 1803, 1850; Traité d'analyse des substances Minérales II, 774, 1904.
169) Truchot, Ann. chim. analyt. appliqué 7, 165, 1902.
170) Maillard, Bull. Soc. Chim. [3] 22, 559.
171) Goock u. Gilbert, Amer. Journ. of Science [4] 15, 389.
172) French, Ztschr. f. analyt. Chem. 23, 540.
173) Hillebrand, a) J. amer. chem. Soc. 20, 461, 1898; b) Amer. Journ. Sc. [4] VI, 209, 1898.
174) Browning, Ztschr. anorg. Chem. 7, 158; 13, 113.
175) Friedheim u. Euler, Ber. 28, 2067; 29, 2981.
176) Friedheim, Ber. 23, 353, 1890.
177) Risdale, Ber. 22, 109.
178) Blair, Chem. analysis of Iron; Lippincott, Philadelphia.
179) Arnold, Electrochemist and Metallurgist 1902.
180) Nicolardot, Compt. rend. 136, 1548 und „Le Vanadium" 20.
181) Campagne, Ber. 36, 3164, 1903.
182) Rosenheim, Ber. 23, 3208, 1890.
183) Friedheim u. Rothembach, Ztschr. f. anorg. Chem. 6, 15, 1894.
184) Münzig, Inaug.-Dissert., Berlin 1889.
185) Miolati, „Acidi Solfoazotati" Na. enciclopedia di Chimica. Vol. IV, S. 576f.
186) Halberstadt, Ztschr. f. analyt. Chem. 22, 3.
187) Rosenheim, Ztschr. f. anorg. Chem. 4, 368, 1893 u. Ber. 126, 1191.
188) Rosenheim (Koppel, Itzig), Ztschr. f. anorg. Chem. 21, 1899.
189) Rosenheim, Ztschr. f. anorg. Chem. 11, 1896.
190) Rutter, Dissertation. Leipzig 1906.
191) Ber. 39, 1712, 1906.

191a) Renz, Dissertation, Breslau 1902.
192) Compt. rend. **101**, 699—700, 1885.
193) Ber. **37**, 1098, 1904.
194) Nachr. d. K. Ges. d. Wissensch. Göttingen (math.-phys. Klasse) **1906**, Heft 2, Seite 4.
195) Ber. **37**, 1099, 1904.
196) Ebenda Seite 1101.

„Die Literatur des Vanadins 1804—1905“ zusammengestellt von Dr. W. Prandtl. Hamburg u. Leipzig. L. Voss. 1906.

Niob und Tantal.

Geschichtliches — Vorkommen — Nachweis — Gewinnung — Trennungen — Bestimmung — Stellung im periodischen System.

Geschichtliches. Die Untersuchungen, welche die Existenz und die Eigenschaften dieser zwei Elemente kennen gelehrt haben, müssen zusammen besprochen werden, weil das Niob und das Tantal in der Natur fast immer zusammen vorkommen und so ähnliche Eigenschaften besitzen, daß es sehr lange gedauert hat, bis man sie in reiner Form isolieren konnte. Die Lösung der schwierigen Aufgabe hat ein halbes Jahrhundert lang zahlreiche, hervorragende Forscher in Anspruch genommen.

Die Geschichte dieser Elemente ist äußerst wichtig, um die älteren Angaben richtig zu verstehen, und mit den heutigen Anschauungen und Bezeichnungsweisen in Einklang bringen zu können.

Hatchett[1]) beobachtete im Jahre 1801 das Oxyd eines neuen Metalls, das er Columbium nannte, in einem Mineral von Haddam (Connecticut)[1a]) dem Columbit; kurz nachher im Jahre 1802 fand Ekeberg[2]) in zwei neuen Mineralien, dem Tantalit von Kimito (Finnland und im Yttrotantalit von Ytterby (Schweden) ein Metall, dem er den Namen Tantalum beilegte, weil sein Oxyd die merkwürdige Eigenschaft besaß, sich mit überschüssigen Säuren nicht sättigen zu können. Wollaston[3]) zeigte später (1809), daß Tantal und Columbium identisch seien, und Berzelius[4]) bestätigte dies in seinen Untersuchungen über die Tantalite von Schweden (1824) und bezeichnete beide Oxyde als Tantalsäure. Diese Oxyde waren aber, wie später gezeigt wurde, Mischungen von Tantalsäure mit kleinen Mengen Niobsäure, so daß die Eigenschaften, welche zuerst der Tantalsäure zugeschrieben wurden, von denen der reinen Substanz in mancher Beziehung abweichen. Durch Wöhlers[5]) Untersuchungen (1838) über die im Pyrochlor enthaltene Säure, die er für Tantalsäure hielt, wurden dieser Verbindung fälschlich die Eigenschaften der Niobsäure zugeschrieben; Wöhler hatte aus diesem Mineral ein weißes und gelbes Chlorid dargestellt und versuchte zu beweisen, daß die weiße Verbindung ein Tantaloxychlorid sei, während sie tatsächlich aus titanhaltiger Niobsäure bestand.

Die bereits von Wollaston beobachteten bedeutenden Abweichungen der Dichte verschiedener Tantalite und der aus ihnen erhaltenen Säuren lenkten Roses Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand. Die mühevollen und scharfsinnigen Untersuchungen über die Zusammensetzung dieser Mineralien, die Rose in den letzten 20 Jahren seines Lebens (1844—1862)[6]) ausführte, brachten ihn zuerst zu der Schlußfolgerung, daß außer der Tantalsäure der Tantalite von Schweden und Finnland, eine andere Metallsäure im Columbit

von Bodenmais (Bayern), welches von Gehlen und von Vogel für tantalhaltig gehalten wurde, vorhanden sei (1844). Er nannte das Element der neuen Säure Niob, nach Niobe, einer Tochter des Tantalus. Später (1846) glaubte er in den Columbiten von Nordamerika und Bodenmais noch die Säure eines dritten Metalls, des Pelopiums, gefunden zu haben.

Die Niob- und Pelopsäure sollen sich besonders dadurch unterscheiden, daß die erste ein weißes und die zweite ein gelbes Chlorid liefert. Später[7]) wandte er sich aber der Meinung zu, daß diese Säuren zwei Oxydationsstufen desselben Elements, des Niobs, seien, und bezeichnete die Pelopsäure als Niobsäure (NbO_2) und die frühere Niobsäure als Unterniobsäure Nb_2O_3 (die Ursubstanz des weißen Chlorids Nb_2Cl_3). Es sei aber daran erinnert, daß nach Roses Meinung die Niob- und Hyponiobsäure eher das Verhalten von Oxyden zweier verschiedener Metalle, als dasjenige zweier Oxydationsstufen desselben Elements[8]) zeigten.

Anderseits glaubte Rose auf Grund der vermuteten Isomorphie der Tantalsäure mit der Zinnsäure, welche oft in der Natur zusammen vorkommen, die Berzeliussche Formel Ta_2O_3 durch TaO_2 ersetzen zu müssen, und schrieb analog der Niobsäure die Formel NbO_2 zu. Der Isomorphismus des Tantalits mit dem Wolfram schien eine Stütze für die Annahme Roses zu liefern, nach welchem in den Tantaliten ausschließlich die Unterniobsäure vorkommen sollte. Die verschiedene Dichte der Niobsäure von Rose, welche zwischen 5,2 und 6,5 schwankte, machte aber die Einheitlichkeit dieser Substanz zweifelhaft; außerdem hatte Hermann (1856—1857) nachgewiesen, daß die Tantalite und Columbite sowohl Tantal- als Niobsäure enthalten. Nach Roses Tode stellten Blomstrand und Marignac fast gleichzeitig die Richtigkeit der Annahme Roses in Frage und brachten den Nachweis, daß Rose in denselben Irrtum verfallen war, wie einst Berzelius beim Studium des Vanadiums, indem er den Sauerstoffgehalt eines Chlorids übersehen hatte.

Blomstrand[10]) hatte 1864 gezeigt, daß Niob und Tantal nur zwei Säuren NbO_2 und TaO_2 liefern und daß die Niobsäure ein gelbes Chlorid und ein weißes Oxychlorid $Nb_4O_3Cl_5$ gibt. Anderseits fand Marignac (1864)[11]), daß aus der Niobsäure des Niobits von Grönland eine Fluorverbindung erhalten werden kann, welche mit anderen Metallfluoriden Doppelsalze bildet, die mit den entsprechenden Doppelverbindungen der Fluoride TiF_4, SnF_4, WO_2F_2 isomorph sind, und daß auf je zwei Mol des Alkalifluorids 3 Fluoratome mit Niob gebunden waren. Dies fand seine Aufklärung durch die von Marignac beim Vergleich der Fluoxysalze des Wolframs mit den Fluorsalzen Ti, Si, Sn und Zn entdeckte Tatsache, daß ein Atom Fluor durch ein Atom Sauerstoff isomorph vertreten werden kann. Aus dem Grunde mußte der Niobfluorverbindung, welche in den genannten Doppelsalzen enthalten war, die Formel $NbOF_3$ zugeschrieben werden, wodurch auch die Formel Nb_2O_5 der Niobsäure festgestellt wurde.

Marignac ist es ferner gelungen, aus den Columbiten von Haddam und Bodenmais ein schwerlösliches Kaliumfluotantalat vom Kaliumfluoxyniobat zu trennen, das mit dem von ihm dargestellten Kaliumfluoniobat $NbF_5 \cdot 2KF$ isomorph war, woraus sich auch die Formeln $2KF \cdot TaF_5$ und Ta_2O_5 für das Fluotantalat und für die Tantalsäure ergaben. Gleichzeitig wurde auch das Äquivalentgewicht des Tantals und des Niobs festgestellt. Diese Folgerungen wurden zu gleicher Zeit durch Untersuchungen von

H. Sainte-Claire Deville und M. Troost[12]) über die Dichte der dampfförmigen Niobchloride glänzend bestätigt.

Diese Ergebnisse klärten gleichzeitig die irrtümlichen Schlußfolgerungen Roses auf; es wurde gezeigt, daß die von Rose angewandte Trennung der Niob-Tantalsäure ungenau war, so daß reine Niobsäure eine Mischung von Niob- und Tantalsäure in verschiedenen Verhältnissen war, wie es Marignac[13]) hervorgehoben hatte, während die Unterniobsäure aus reiner Niobsäure bestand. Das der letzten Säure entsprechende weiße Chlorid hatte also die Formel eines Oxychlorids, während das gelbe Chlorid von Rose eine Mischung der Chloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$ war, deren Schmelz- und Siedepunkte, wie Deville und Troost später gezeigt haben, so nahe liegen, daß sie durch diese Konstanten nicht unterschieden werden können.

Die zahlreichen Untersuchungen Roses über das Niob und Tantal bilden trotz seiner unrichtigen Interpretationen noch heute einen wertvollen Beitrag zur Kenntnis des chemischen Verhaltens beider Elemente. Rammelsberg[9]) hat in einer monographischen Besprechung dieser Elemente die Angaben Roses einer Revision unterzogen und die Resultate seiner Analysen nach Marignacs Auffassung umgerechnet. Daraus ergab sich, daß auch die älteren experimentellen Ergebnisse Roses die neue Annahme über die atomistische Zusammensetzung dieser Verbindungen bestätigten.

Trotzdem wurde die Annahme Roses später noch von Hermann[14]) vertreten. Er schrieb dem weißen Oxychlorid die Formel Nb_2Cl_3 zu, und es sollte nach ihm in den verschiedenen Mineralien außer der niobigen Säure Nb_2O_3 und der Niobsäure NbO_3, welche den Chloriden entsprachen, noch eine Hyponiobsäure NbO_2 existieren. Auch der Tantalsäure kam nach ihm die ähnliche Formel TaO_2 zu. Er glaubte außerdem in einem Yrottilmenit des Urals und in anderen niobhaltigen Mineralien die Säure eines neuen Elements, des Ilmeniums, entdeckt zu haben.[14, 15]) Dieses Element sollte nach ihm auch in den Fluoxyniobaten Marignacs enthalten sein. Letzterer hat aber gezeigt, daß Hermann durch die Verunreinigungen der von ihm dargestellten Niobverbindungen, welche titan- und tantalhaltig waren, getäuscht worden war. Ferner wurde die Identität eines weiteren von Hermann[16]) eingeführten Elements, des Neptunium, mit Niob von Blomstrand und neuerdings von Larsson[17]) nachgewiesen. Auch Kobell[18]) (1860) war zu der irrtümlichen Folgerung gelangt, daß in den Columbiten von Bodenmais eine andere Säure als in den Columbiten von Nordamerika und Grönland enthalten sei. Diese Säure, deren Grundstoff er als Dianium bezeichnete, sollte deshalb von der Niobsäure verschieden sein, weil sie durch Zinn und HCl reduziert, eine blaue Lösung lieferte. Deville und Damour[19]) zeigten aber, daß die Diansäure mit der Niobsäure identisch sei, weil auch diese in reiner Form die blaue Farbe bei der erwähnten Reaktion gibt. Auch in der Euxenitsäure von Nordenskiöld war kein neues Element enthalten. Und die Hypothese von Krüß und Nilson[33]) über das Vorhandensein eines unbekannten Grundstoffs im Fergusonit ist von Larsson[17]) ebenfalls als unhaltbar erklärt worden. Die späteren Untersuchungen haben sämtlich bestätigt, daß in den genannten Mineralien nur zwei neue Elemente, Niob und Tantal, enthalten sind. Zu dieser Schlußfolgerung führte auch die Revisionsarbeit, welche neuerdings von E. Smith[19a]) und seinen Mitarbeitern unternommen wurde. Diese Untersuchungen über die Metallsäuren von Columbiten aus Haddam und Süd-Dakota sind noch im Gange und haben schon

manche Ungenauigkeiten der früheren Forschungen hervorgehoben. Sie sollen außerdem entscheiden, ob die ungewöhnlichen Reaktionen der Metallsäuren von Columbiten und Tantaliten, welche von Rose, Kobell, Hermann und Blomstrand beobachtet wurden, wirklich der Anwesenheit von Titan zugeschrieben werden müssen. Für diese zuerst von Marignac angegebene und nachher allgemein angenommene Erklärung liegt ein sicherer Beweis noch nicht vor.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die amerikanischen und englischen Chemiker und Mineralogen das Niob noch heutzutage mit dem Namen Columbium bezeichnen, weil das zuerst von Hatchett (seit 1801) in dem amerikanischen Mineral entdeckte Columbium, mit dem später von Rose in den Mineralien von Bodenmais aufgefundenen und vom Tantal durch den Namen Niob unterschiedenen Element identisch war. Diese Berichtigung des Namens Columbium ist aber nach Larsson[17]) nicht ganz unstreitig, weil auch das Columbium, wie das Tantal von Ekeberg, Niob und Tantal enthielt. Näheres über die Geschichte dieser Elemente findet man in verschiedenen speziellen Abhandlungen.[19a, 20])

Vorkommen. Tantal und Niob kommen in allen natürlichen Verbindungen zusammen vor; es gibt nur einige sehr seltene Niobmineralien, welche tantalfrei sind.

Die Mineralien dieser Elemente sind sehr zahlreich und ganz allgemein verbreitet, kommen aber meist nur in geringen Mengen vor. Das Niob scheint mehr verbreitet zu sein als das Tantal. Die wichtigsten Fundorte sind Nordamerika (Texas, Nord-Carolina, Massachusetts, usw.), Grönland, Finnland, Bayern und Schweden.

Die in der Natur vorkommenden Tantal- und Niobverbindungen sind Salze ihrer Säuren, in welchen hauptsächlich Eisen, Mangan, Calcium und die Metalle der seltenen Erden Y, Th, La, Ce, U die Rolle der Basis spielen. Diese Mineralien enthalten oft auch Ti, Sn, W und Zr. Anderseits wurden kleine Mengen von Niob und Tantal in einigen Mineralien von Zinn und Wolfram, in der Pechblende und im Kryolith nachgewiesen. Es seien hier nur die wichtigsten Mineralien erwähnt:

1. Niobit (Columbit) und Tantalit. Mit diesem Namen bezeichnet man Ferrosalze der Metaniob- und Metatantalsäure, welche gemäß der Formel $FeO \cdot [(Nb_2, Ta_2)O_5]$ zusammengesetzt sind und in welchen das Eisen durch Mangan teilweise vertreten werden kann. Je nachdem das Niob oder das Tantal überwiegt, werden diese Mineralien Niobite oder Tantalite genannt.

Die reinen Verbindungen $Fe(NbO_3)_2$ und $Fe(TaO_3)_2$ sind in der Natur nicht vorhanden, weil Tantal und Niob sich fast immer isomorph vertreten. Der Skogbölit von Finnland besteht jedoch aus fast reinem Ferrotantalat; in Grönland wurde der reinste Niobit gefunden mit 77,97 % Nb_2O_5 (theoretisch 78,8 %), dem aber eine kleine Menge von Tantal nicht fehlt. Es gibt naturgemäß keinen scharfen Unterschied zwischen beiden Arten von Mineralien.

Niobit und Tantalit sind homomorph und bilden schöne, meist säulenförmige Kristalle des rhombischen Systems. Die beobachteten Abweichungen der kristallinischen Form liegen in den bei homomorphen Körpern erreichten Grenzen (Dana[21])). Sie sind im allgemeinen schwarz gefärbt, zeigen submetallischen Glanz und beträchtliche Zersetzlichkeit. Sie sind vor dem Lötrohr einschmelzbar.

Sie kommen in alten kristallinischen und besonders in granitischen Felsen vor, sowie in Pegmatit und Syenit.

Neben diesen gemeinschaftlichen Eigenschaften treten aber mit dem Vorwiegen des Niobs und des Tantals gewisse Unterschiede auf. So liegt z. B. das sp. Gew. des Niobits zwischen 5,2 und 6,4, während dasjenige des Tantalits 6,5 bis 7,2 beträgt, indem dieser Wert im allgemeinen mit dem Tantalgehalt zunimmt. Während der Strich des Tantalits bräunlichschwarz ist, weist der des Niobits eine rötlichbraune bis kirschrote Farbe auf. Die Schmelze des Columbits in Ätzalkalien liefert beim Behandeln mit HCl oder H_2SO_4 und Zink eine blaue Flüssigkeit, welche viel beständiger ist als die des Tantalits. Die tantalreichen Tantalite werden von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber die stark niobhaltigen.

Oft sind diese Mineralien von fremden Elementen begleitet, wie Sn, Zr, W, usw.

Die wichtigsten Fundorte des Niobits sind Grönland, Bayern (Rabenstein bei Bodenmais), Ural (Miask), Limoges (Chanteloube). Die größten Lager findet man aber in Nordamerika (Connecticut, Haddam), Mitchel County, Yanecy County (North Carolina), Massachusetts (Northfield) und andere Stellen, wo Glimmer abgebaut wird. In Columbia wurden die größten, 6,5 bis 7 Kilo wiegenden Niobit-(Columbit-)Kristalle gefunden. Niobit wurde auch in Finnland, Colorado (Amilia), Italien (Craveggia), Haute Vienne (Vilat) usw. gefunden. Tantalit kommt hauptsächlich in folgenden Ländern vor: Finnland (Tammela, Björkbeda, Kimito), Schweden (Fimbo und Brodbo), Massachusetts (Northfield), Connecticut (Haddam und Middletown), Australien (Greenbush), Spanien (Ildefonso), Limoges (Chanteloube).

Eine neue Art des Niobits ist der Branzilit, welcher in Brasilien oft neben Monazit und Thormineral auftritt.

Ein Mineral, das dieselbe Zusammensetzung wie die Tantalite besitzt, $4\,Fe(TaO_3)_2 + Fe(NbO_3)_2$, ist der Tapiolit von Sukkula (Finnland), welcher aber, nach den Bestimmungen von Nordenskjöld, dem dimetrischen System angehört.

2. Pyrochlor ist wesentlich Calciumniobat, welches aber auch Titan, Thor, Cer, Lanthan neben Eisen, Magnesium, Alkali und Fluor enthält. Der Pyrochlor von Miask und Brevig entspricht annähernd der Formel $m\,MO(Nb_2O_5) \cdot n\,MO[(Ti, Th)O_2] \cdot p\,NaF$, wo $m:n:p = 5:4:4$; während der von Frederiksvärn (Norwegen) sich der Formel $3(2\,MO \cdot Nb_2O_5) \cdot 5\,NaF$ nähert. Er kristallisiert in regulären Oktaedern, von brauner Farbe, welche durch Erhitzen grün werden, und enthält 47 bis 62% Nb_2O_5.

Dem Pyrochlor ähnlich sind der Hatchettelit, welcher durch hohen Uraniumgehalt charakterisiert ist, der Mikrolith von Massachusetts (Chesterfield), der Haddamit usw.

3. Eine wichtige Reihe von Mineralien dieser Elemente bilden die Niobtantalite der seltenen Erden (vgl. Bd. III, S. 144). Solche sind: Yttrotantalit, hauptsächlich ein tantalreiches Tantaloniobat von Yttrium, Cer, Ca, Fe usw., der in Ytterby und an anderen Orten von Schweden vorkommt. Varietäten von Yttrotantalit sind der Hjelmit von Korafvet $4\,MO \cdot 3(Nb_2 \cdot Ta_2)O_5 \cdot 4\,H_2O$ (Rammelsberg) und der Rogerit. Der Yttrotantalit scheint in derselben Form wie der Niobit zu kristallisieren.

4. Der Fergusonit, welcher in Schweden, Grönland und Nordamerika (Rockport) auftritt, und braune, tetragonale Kristalle bildet, ist ebenfalls ein

manche Ungenauigkeiten der früheren Forschungen hervorgeho ...berg die
außerdem entscheiden, ob die ungewöhnlichen Reaktionen ...ner mitunter
von Columbiten und Tantaliten, welche von Rose, Kob...
Blomstrand beobachtet wurden, wirklich der Anwes... von Nb, Ta, Zn,
schrieben werden müssen. Für diese zuerst von M... ...n sind, ist schwarz
nachher allgemein angenommene Erklärung liegt... ...n und kommt in den
nicht vor.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die ... Ca.
Chemiker und Mineralogen das Niob no... ...erer Mineralien, in welchen
Columbium bezeichnen, weil das zuerst ...ananhydrid vorkommen, wie
amerikanischen Mineral entdeckte Colu... in North Carolina aufgefunden
in den Mineralien von Bodenmais au... $..._2O_5 \cdot n M^I_2O \cdot TiO_2$ zukommt, wo
Namen Niob unterschiedenen Elem... ...rden kann.
Namens Columbium ist aber na... ...itan und weniger Niobsäure als der
auch das Columbium, wie da... ...antalsäureanhydrid, kommt in Norwegen
hielt. Näheres über die G... und North Carolina vor. Ähnliche Zusammen-
schiedenen speziellen Abha... ...lichen Thorgehalt hat der seltenere Äschynit,

Vorkommen. Tar... ...$Th)_8O_{39}$ (Groth), welcher in Miask (Ural), Norwegen
dungen zusammen vor... ...wurde und wie der Polykras und der Euxenit in
tantalfrei sind. ...chen Systems kristallisiert. Niobtitanate sind auch der

Die Mineralie... ...Blomstrandit und der Rogersit. Es sei noch der
verbreitet, komr... ...welcher in einem zirkonhaltigen Syenit von Brevig
scheint mehr ... ...entdeckt wurde und ein Silico-Zirkon-Niobat von Calcium und
sind Nordar...
Finnland, ... Angaben über Niob- und Tantalmineralien, ihre Zusammen-

Die ... Fundorte, Kristallform usw. findet man in den Werken von Wöhler[22],
Salze ... Rammelsberg[24], Blomstrand[25, 10a], Nordenskjöld[26],
die ... Rose[19], Joly[28], Marignac[29], D'Achiardi.[32])
Die ... Dana[17]. Eine vollständige Zusammenstellung der Mineralanalysen, bei welchen
kl... die beiden Elemente bestimmt wurden, ist von Schilling[30]) neuerdings ver-
... öffentlicht. Über die Tantalmineralien in Nordamerika liegt auch eine inter-
essante Übersicht von David D. Day[31]) vor.

Analytischer Nachweis von Niob und Tantal. Bei der Besprechung der verschiedenen Verbindungen dieser Elemente werden auch ihre spezifischen Reaktionen beschrieben; an dieser Stelle seien nur die wichtigsten chemischen Charakteristika dieser Elemente erwähnt.

Die Verbindungen dieser Elemente, zu welchen man bei der Aufschließung der Mineralien oder beim Ansäuern ihrer Lösungen leicht gelangt, sind die freien Säuren. Auch bei dem gewöhnlichen Analysengang fällt das Niob als Niobsäure zum größten Teil aus, wenn die Lösung mit Salzsäure angesäuert wird, der gelöste Anteil wird dann durch Behandeln der Lösung mit Ammoniak und Ammonsulfid in Form von Niobsäure mit der Tantalsäure gefällt.

Gewöhnlich sind aber die nach verschiedenen weiter unten beschriebenen Methoden von den anderen Elementen getrennten Metallsäuren mit Titan, Zirkon, Kiesel, Zinnsäure und Wolframsäure etc. gemischt.

Deshalb sind die Reaktionen sehr wichtig, welche dazu dienen, die einzelnen Elemente in solchen Gemischen zu charakterisieren und besonders die Anwesenheit des Tantals und des Niobs in Gemengen beider nachzuweisen. Die Lösung dieser Aufgabe bietet oft große Schwierigkeiten, weil

beide Säuren sich gegen die meisten Reagenzien sehr ähnlich verhalten. Niob- und Tantalsäure sind in geglühtem Zustand in Säuren unlöslich, wie SnO_2 und SiO_2, und können durch Zusammenschmelzen mit Kaliumpyrosulfat nicht aufgeschlossen werden. Sie sind in Alkalisulfiden unlöslich (Unterschied von Zinn und Wolframsäure) und werden durch Eindampfen mit H_2SO_4 und H_2F_2 nicht verflüchtigt (Unterschied von Kieselsäure). Die Phosphorsalzperlen beider Säuren sind in der Oxydationsflamme farblos und klar (Unterschied von Kieselsäure, unsichere Reaktion). In der Reduktionsflamme bleibt die Phosphorsalzperle nur bei alleiniger Anwesenheit von Tantalsäure auch nach Zusatz von $FeSO_4$ farblos, während sie durch Niobsäure blau, violett oder braun, und beim Zusatz von Eisensulfat rot gefärbt wird. Ähnlich verhält sich die Titansäure.

Durch Zusatz von Schwefelsäure werden beide Säuren aus den Lösungen ihrer Alkalisalze ausgeschieden; die Niederschläge sind in konzentrierter warmer H_2SO_4 löslich. Durch Verdünnung mit Wasser wird die Tantalsäure in der Kälte wieder gefällt, während die Niobsäurelösung nicht getrübt wird.

Galläpfeltinktur erzeugt in den sauren Lösungen von Tantalsäure eine hellbraune, in den Niobsäurelösungen dagegen eine orangerote Färbung.

Wird zu der salzsauren Lösung von Niobsäure Zink und H_2SO_4 oder HCl zugesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit durch Reduktion blau und läßt dann eine flockige, braune Fällung absitzen. Die Tantalsäurelösung wird nicht in dieser Weise gefärbt. Bei Anwesenheit von Fluoriden tritt auch in der Niobsäurelösung keine Färbung auf, was die Niob- von der Titansäure unterscheidet. Diese Reaktion kann aber auch unter anderen Umständen ausbleiben und darf deshalb als entscheidend nicht betrachtet werden.

Kaliumferrocyanid erzeugt in den Lösungen von Niob- und Tantalsäure eine gelbliche Fällung. Die Reaktion findet aber bei Anwesenheit von Arsen-, Oxal-, Wein-, Zitronensäure nicht statt. Charakteristisch für Tantal ist die Bildung von schwerlöslichen, rhombischen Nadeln des Fluotantalats K_2TaF_7, welche stattfindet, wenn eine konzentrierte Lösung von Tantalsäure in H_2F_2 mit KF·HF versetzt wird.

Durch Kochen der Lösung des Kaliumtantalfluorids wird das schwerlösliche Oxyfluorid $K_4Ta_4O_5F_{14}$ niedergeschlagen. Durch Zusatz von KF zur flußsauren Lösung der Niobsäure entsteht leichtlösliches, lamellenförmiges Oxyfluoniobat, welches auch durch Kochen nicht gefällt werden kann. Um Spuren von Tantal in Niob zu erkennen, wird das erhaltene Fluoxyniobat in ganz wenig Wasser aufgelöst, wobei das eventuell vorhandene nadelförmige Fluotantalat ungelöst bleibt; oder das Fluoxyniobat wird mit Wasser gekocht, so daß sich das unlösliche $K_4Ta_4O_5F_{14}$ nur ausscheidet, wenn auch Spuren von Tantal vorhanden sind. Von Titansäure unterscheidet sich die Tantalsäure dadurch, daß Wasserstoffperoxyd keine Farbreaktion gibt.[34]) Das Kaliumsalz der Fluorüberniobsäure nimmt in Gegenwart von H_2O_2 durch Einwirkung von H_2SO_4 eine gelbe Färbung an, wie die Überniobsäure in konzentrierter Lösung. Diese Reaktion eignet sich, um die geringsten Spuren von Niob in Tantalverbindungen zu erkennen (Melikoff und Jeljtschaninoff[35])). Eine Reaktion der Niobsäure, welche weder von Tantal noch von Titan gegeben wird, besteht in der goldgelben, beständigen Färbung, welche in Nioblösungen durch Zusatz von KSCN, Zn und HCl hervorgerufen wird (Pennington[36])). Um Tantal-, Niob- und Titansäuren

zu unterscheiden, sollen auch die von Levy[37]) angegebenen Farbreaktionen mit Alkaloiden wie Morphin, Codein usw. und phenolartigen Körpern, sehr geeignet sein.

Hall und Smith[38]), welche diese Farbreaktionen geprüft haben, fanden aber, daß Levys Angaben zu berichtigen sind. Unter anderem erwies sich nur die Morphinprobe auf Titan als zuverlässig, um die Anwesenheit von TiO_2 in der Niobsäure nachzuweisen. Letztere muß aber mindestens 0,5 % TiO_2 enthalten, damit die Reaktion genügend empfindlich sei. Haushofer[41]) hat einen mikrochemischen Nachweis der Tantalsäure angegeben, welcher auf der hexagonalen, tafelförmigen Gestalt der Natriumtantalkristalle beruht. Spektralanalytische Methoden sind zum Nachweis von Niob und Tantal[39]) nicht anwendbar, weil ihre Linien zu schwach sind. Die Flammenreaktionen des Tantals sind mit denen des Titans identisch (Bunsen[40])).

Ausführlichere Angaben über den Nachweis beider Elemente sind in speziellen Werken zu finden.[42])

Gewinnung der Niob- und Tantalverbindungen aus den Mineralien. Die Methoden, welche zur Verarbeitung von größeren Mengen dieser Mineralien dienen, sind prinzipiell die der quantitativen Analyse.

Das allgemein gebräuchliche Verfahren, das sich am besten eignet, wenn man in größerem Maßstabe arbeiten will, stammt von Berzelius. Die fein gepulverte Substanz wird mit dem sechsfachen Gewicht von Kaliumbisulfat aufgeschlossen.

Zur Analyse wird die Schmelzung in Platingefäßen ausgeführt, während bei der Behandlung von größeren Mengen von Mineralien Eisengefäße angewendet werden und das Gewicht des Bisulfats auf die Hälfte reduziert werden kann. Die Schmelze wird dann mit Wasser mehrmals gekocht, wobei die schwefelsäurehaltige Niob- und Tantalsäure ungelöst bleibt. Der Rückstand ist aber gewöhnlich durch Eisen und Mangan verunreinigt und kann noch Zinn-, Wolfram- und Titansäure enthalten. Bei Anwesenheit von großen Mengen an Titan (wie beim Euxenit und Äschynit) ist aber diese Methode nicht anwendbar, weil mit der Titansäure ein Teil der Niob- und Tantalsäure in Lösung geht. In diesem Falle kann die Aufschließung mit KHF_2 (Gibbs[43]), Krüß und Nilson[44])) oder die Behandlung mit konzentrierter H_2F_2 (Lawrence Smith[45])) Anwendung finden. Die Methode von Gibbs, nach welcher das gepulverte Material mit einer Lösung von KHF_2 eingedampft, der Rückstand geschmolzen und in H_2F_2 gelöst wird, ist für den Niobit anwendbar, während die Auflösung in H_2F_2 sich besonders für die Verarbeitung des Samarskits und des Euxenits eignet. Die seltenen Erden und Calcium bleiben ungelöst, während die Metallsäuren gelöst werden. Aus der Lösung kann das Kaliumfluotantalat und das Kaliumfluoniobat auskristallisiert werden. Oder man kann aus der Lösung der unreinen Fluosalze, die nach der Gibbsschen Methode erhalten wird, die freien Metallsäuren durch Schwefelsäure niederschlagen.

Nach einer anderen, von Deville vorgeschlagenen Methode, welche sich besonders bei der Verarbeitung des Hjelmits und des Yttrotantalits bewährt hat (Joly[28b])), erhitzt man stark das Mineral mit Zuckerkohle und Natriumcarbonat im Kohlentiegel, wodurch Niob, Tantal und Titan in die entsprechenden Carbide und Nitride übergeführt werden, und behandelt die Schmelze mit siedender Salzsäure und verdünnter Fluorwasserstoffsäure.

Durch diese Operation werden aus der Schmelze Zinn, Eisen, Calcium zum größten Teil und Yttrium teilweise entfernt. Der getrocknete Rückstand wird nun im Chlorstrom erhitzt. Zinn, Titan und Silicium gehen als Chloride über, und Niob- und Tantalchloride mit einer kleinen Menge von Eisenchlorid und Wolframoxychlorid werden allmählich in den äußeren Teil des Rohres gebracht. Diese Chloride werden durch Wasser unter Abscheidung von Niob- und Tantalsäure zersetzt. Der noch in der Flüssigkeit gelöste Anteil dieser Säuren wird durch NH_3 oder durch SO_2 niedergeschlagen.

Moissan[46]) ist es gelungen, mit Hilfe des elektrischen Ofens in eleganter Weise aus dem Niobit die Mischung von Niob- und Tantalsäure zu gewinnen. Das gepulverte und mit Zuckerkohle zusammengepreßte Mineral wird im elektrischen Ofen 7—8 Minuten lang mit 1000 Amp. 50 Volt erhitzt. Auf diese Weise wird das Mangan und der größte Teil von Eisen und Kieselsäure verflüchtigt. Die zerkleinerte Schmelze, welche Niob und Tantal an Kohlenstoff gebunden enthält, wird in mit wenig HNO_3 versetztem Fluorwasserstoff gelöst. Nach Entfernung des Eisens durch Schwefelammonium werden aus der mit KF versetzten Lösung die Kaliumfluosalze des Niobs und Tantals ausgeschieden.

Es sei noch erwähnt, daß die Niob- und Tantalmineralien auch durch Schmelzen mit NaOH aufgeschlossen werden können.

Über die Verarbeitungsmethoden dieser Mineralien siehe auch die neueren Arbeiten von Pennington[39]), von Russ[48]) und von Hall und Smith.[38])

Die Trennung der Niob- und Tantalsäure von Zinn, Wolfram, Titan, Zirkon und Silicium. Die nach den verschiedenen erwähnten Methoden aus ihren Mineralien erhaltene Niob- und Tantalsäure ist oft durch SnO_2, WO_3, TiO_2, SiO_2 und ZrO_2 verunreinigt und die Beseitigung dieser Elemente, welche sowohl in den quantitativen Analysen als bei der Darstellung von reinen Präparaten notwendig ist, bietet manchmal nicht unbeträchtliche Schwierigkeiten.

Zur Entfernung der Zinn- und Wolframsäure werden die feuchten Säuren mit Schwefelammonium behandelt, wodurch die Sulfosalze des Zinns und Wolframs gelöst werden, während Niob- und Tantalsäure unverändert bleiben. Bei Anwesenheit von Eisen nehmen aber diese Säuren infolge der Bildung von Schwefeleisen eine schwarze Farbe an, welche durch Auswaschen mit einer Lösung von verdünnter HCl, H_2SO_4 oder H_2SO_3 entfernt werden kann. Nach Rose[47]) werden zu demselben Zwecke die Metallsäuren mit Na_2CO_3 und Schwefel zusammengeschmolzen und aus der Schmelze durch Auslaugen mit Wasser, Wolfram und Zinn in Lösung gebracht. Dieser Methode ist aber nach Hermann[49]) und Blomstrand[8]) die erstere vorzuziehen, weil durch letztere Behandlung die Metallsäuren Alkali aufnehmen und teilweise in Form von Alkalisalzen in Lösung gehen.

Die Kieselsäure wird als Fluorid beim Eindampfen der mit H_2SO_4 versetzten Lösung durch Flußsäure verflüchtigt. Diese Trennungsmethode ist aber nicht quantitativ, weil auch TaF_5 etwas flüchtig ist. Die Trennung der Titansäure, welche sehr oft in den Niob- und Tantalmineralien vorhanden ist, bietet so große Schwierigkeiten, daß die infolge ihrer Anwesenheit veränderten Eigenschaften der Metallsäuren, welche aus dem Euxenit und Ilmenit gewonnen wurden, zu der irrigen Annahme der Existenz von neuen Elementen (die Euxenitsäure von Nordenskjöld und die Ilmenitsäure von Hermann)

geführt haben. Niob und Titan zeigen, einzeln genommen, beträchtliche Abweichungen in ihrem Verhalten, wenn aber beide Elemente gleichzeitig vorhanden sind, beeinflussen sie sich gegenseitig, und ihre Eigenschaften erleiden eine deutliche Veränderung. So wird z. B. die schwefelsaure Lösung der Titansäure erst bei einer viel höheren Verdünnung durch Kochen gefällt als diejenige der Niobsäure. Enthält aber die Lösung beide Säuren, so verhält sie sich wie diejenige der Titansäure und infolgedessen trübt sich die Lösung erst bei starker Verdünnung (Marignac[51]). Ferner wird aus der Schmelze der Titansäure mit K_2CO_3 nur etwa 1 Prozent der Säure durch siedendes Wasser in Lösung gebracht, während die entsprechende Schmelze mit Niobsäure vollständig wasserlöslich ist. Bei Anwesenheit von Niobsäure wird aber der größte Anteil der Titansäure mit der Niobsäure gelöst und der Rückstand enthält noch Titansäure. Die Schmelze mit Na_2CO_3 verhält sich ganz ähnlich; beim Überwiegen von Titansäure bleibt die Niobsäure im unlöslichen Rückstand zurück; im umgekehrten Falle wird die Titansäure durch die Niobsäure in Lösung gebracht. Auf dieses Verhalten hat Marignac eine angenäherte Bestimmungsmethode gegründet, welche erlaubt, aus der Bestimmung des Gewichts des Rückstands und der gelösten Säure durch eine Tabelle des Teilungsverhältnisses, den prozentigen Gehalt der Mischung festzustellen.

Durch fraktionierte Kristallisation der Niob-, Titan- und Tantalfluosalze (Kaliumfluosalze) kann man leicht das Tantal, sehr schwierig aber das Niob vom Titan trennen, Titan bleibt mit Niob in der Lösung. Das Kaliumfluotitanat ist aber weniger löslich als das Fluoniobat, so daß durch mehrmaliges Umkristallisieren die Gewinnung von reinen Fluosalzen möglich ist.

Roy D. Hall hat zur Trennung von Niob und Titan vorgeschlagen, auf die Lösung der Fluosalze K_2NbOF_5 und K_2TiF_6 Ammoniak einwirken zu lassen, wodurch nur Niobsäure gefällt wird.

Zur Trennung der Titansäure von den anderen Metallsäuren soll sich die Einwirkung des Chlors auf das mit Kohle und Soda erhitzte Gemisch der Säuren eignen, wodurch das Titan infolge der viel größeren Flüchtigkeit seines Chlorids leicht entfernt wird (Blomstrand[10a]), Deville)).

Eine eingehende Revision der Trennungsmethoden von Nb, Ta und Ti wurde neuerdings von Smith und seinen Mitarbeitern ausgeführt.[38, 54, 19a]) Bei dieser Gelegenheit wurden auch zahlreiche neue Trennungsverfahren genau untersucht, wie z. B. die Einwirkung von organischen Basen auf die Fluosalze K_2TiF_2 und K_2NbOF_5. Es hat sich ergeben, daß bis jetzt keine quantitative Trennungsmethode bekannt ist. Über die quantitative Bestimmung des Titans in einer Mischung von Niob- und Titansäure siehe Marignac[29b]), Bailly[52]) und Osborne.[53])

Ein Verfahren, um Niob und das Tantal aus Mineralien, welche noch CaO, Y_2O_3, Ce_2O_3, U_2O_3, MnO, Fe_2O_3, WO_3, ThO_2, TiO_2 und SiO_2 enthalten, quantitativ zu trennen, hat Plattner[42d]) vorgeschlagen. Durch wiederholtes Schmelzen mit $KHSO_4$ kann Zirkon von Tantalsäure getrennt werden.

Für die Trennung von Niob und Tantal werden folgende Methoden angegeben:

Rose[55]) hat die Mischungen der beiden Säuren als Natriumsalze in Lösung gebracht und durch CO_2 niedergeschlagen. Die noch feuchten Säuren wurden mit verdünnter Natronlauge und verdünntem Natriumcarbonat gekocht, wobei das Natriumniobat in Lösung ging, während das saure Tantalat zurückblieb. Weder diese Trennung, noch diejenige, welche von Rose auf Grund des

verschiedenen Verhaltens der alkalischen Lösung der Säuren gegen NH_4Cl durchgeführt wurde, liefern richtige Resultate. Auch die von Hermann[56]) vorgeschlagene Behandlung der Säuren mit Natronlauge, wobei nur Niobsäure in Lösung gehen soll, erwies sich als unzuverlässig (Blomstrand[10a])). Viel genauere Resultate liefert die Methode, welche Marignac[57]) auf Grund der viel größeren Löslichkeitsverschiedenheiten des Kaliumfluoxyniobats und des Kaliumfluotantalats ausgearbeitet hat.

Ersteres Salz ist in seinem 12—15fachen Gewicht Wasser bei 17—21° löslich, während die Auflösung des letzteren 160 Teile Wasser erfordert. Die nach den oben erwähnten Methoden erhaltenen Mischungen von Niob- und Tantalsäure werden mit $KHSO_4$ geschmolzen, die Schmelze wird mit kochendem Wasser ausgezogen und der Rückstand in konzentrierter H_2F_2 gelöst. Zu der kochenden Lösung werden nun 0,25 g $KF \cdot HF$ pro g der angewandten Säure zugefügt, und dann wird die Lösung durch Kochen so weit eingeengt, bis dieselbe in 7 ccm etwa 1 g der Metallsäure enthält. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumfluotantalat in feinen Nadeln aus, welche auf dem Filter gewaschen werden. Die abfiltrierte Flüssigkeit, zu welcher das Waschwasser hinzugefügt wird, wird mit neuen Mengen $KF \cdot HF$ versetzt, in derselben Weise, wie oben angegeben, behandelt und diese Behandlung so viele Male wiederholt, bis die aus der Flüssigkeit sich abscheidenden Mischungen aus nadelförmigen Kristallen von Fluotantalat mit lamellenförmigen Kristallen von Fluoxyniobat bestehen. Diese letzten Fraktionen werden durch Umkristallisieren oder durch Behandeln mit wenig Wasser von letzterer Verbindung befreit.

Nach Delafontaine und Linebarger[58]) soll es möglich sein, geringe Mengen Niobsäure von Tantalsäure als Nioboxychlorid zu entfernen, indem man die Metallsäuren in einem CCl_4-Strom erhitzt. Die Tantalsäure soll dabei unverändert bleiben. Die Angabe wurde aber von Hall und Smith widerlegt.[38])

Quantitative Bestimmung des Niobs und des Tantals. Die so von den anderen Elementen und voneinander getrennten Niob- und Tantalverbindungen können in Form von Säureanhydriden gewogen werden. Liegt eine Alkaliniobat- oder eine Alkalitantalatlösung vor, so wird aus ihr die Metallsäure durch Schwefelsäure niedergeschlagen. Der so entstandene Niederschlag, sowie der Rückstand der Kaliumbisulfatschmelze, welcher durch Auslaugen mit Wasser entsteht, ist nicht rein und muß wiederholt mit Wasser gewaschen und dann mit Ammoncarbonat geglüht werden, um die an der Metallsäure hartnäckig anhängende Schwefelsäure zu entfernen.

Das Kaliumnioboxyfluorid wird mit H_2SO_4 zur Trockne eingedampft, und die entstandene Niobsäure dann nach der angegebenen Methode gereinigt. Das Kaliumtantalfluorid kann dagegen bei 100° getrocknet und direkt zur Wägung gebracht werden. Die Niobsäure kann außerdem in salzsaurer Lösung durch Zink zu dreiwertigem Niob reduziert und mittels Kaliumpermanganat titriert werden (Osborne[53])).

Über die quantitative Bestimmung dieser Elemente wird ausführlich in den Werken von Wöhler[22]), Menschutkin[59]) und Rose-Finkener[60]), sowie in den Arbeiten von Pennington[36]), Rammelsberg[61]), Gibbs[43]), Krüß und Nilson[44]), Smith[45]), Marignac[29]) usw. berichtet.

Stellung im periodischen System. Niob und Tantal, deren Atomgewichte 94 bezw. 183 betragen, sind die höheren Homologen der Stickstoffuntergruppe (N, V, Nb, Ta) und gehören der sechsten bezw. zehnten Reihe

an. Die dem Niob benachbarten Elemente seiner Reihe sind Zirkon und Molybdän, Glieder der vierten bez. der sechsten Gruppe. Dem Tantal folgt unmittelbar in der zehnten Reihe das Wolfram der sechsten Gruppe, das entsprechende Element der vierten Gruppe ist dagegen nicht bekannt. In der fünften Hauptgruppe sind Antimon und Wismut die Analoga von Nb und Ta.

Die allgemeinen Beziehungen der Stickstoffuntergruppe zu den benachbarten Gruppen sind beim Vanadium erwähnt, an dieser Stelle seien nur einige, die Elemente Nb und Ta betreffende Einzelheiten hervorgehoben.

Im elementaren Zustande zeigen sie einen sehr ähnlichen ausgesprochen metallischen Charakter. Abweichungen beobachtet man im spezifischen Gewicht, im Schmelzpunkt, sowie in der Duktilität, welche regelmäßig mit dem Atomgewicht ansteigen. Dagegen zeigen die Atomvolumina nur geringe Differenzen.

	V	Nb	Ta
Spez. Gew.	5,8	7,4	16,5
Atomvol.	8,8	12,8	11,1
Schmelzp.	1680°	1950°	2275°

Vanadium nimmt Hammerdrucke auf, Niob läßt sich zu Band walzen und Tantal kann man zu Drähten von 0,03 mm Durchmesser ziehen.

Das elektromotorische Verhalten des Tantals ist noch nicht genau untersucht worden; das Niob aber vermag, wie das Vanadium, passiv zu werden. Die Stelle dieser Elemente in der Spannungsreihe ist nicht bestimmt, und aus ihrem chemischen Verhalten kann man darüber keine wahrscheinlichen Schlüsse ziehen.

Was sofort bei der Betrachtung der Verbindungen dieser Elemente ins Auge fällt, ist die stufenweise Abnahme der Beständigkeit der niederen Oxydationsformen mit der Zunahme des Atomgewichts. Während das Vanadin zahlreiche Verbindungen niederer Oxydationsstufen liefert, sind von Niob keine dem Oxyd NbO entsprechenden Verbindungen bekannt. Die sauren Lösungen des fünfwertigen Niobs sind durch Zink reduzierbar unter Bildung von NbX_3-Verbindungen, von welchen aber nur das auf trockenem Wege erhaltene $NbCl_3$ mit Sicherheit bekannt ist. Von Tantal hingegen kennen wir keine Verbindung der Form TaX_3 und die gelösten Verbindungen des fünfwertigen Tantals sind durch Zink nicht reduzierbar. Sein niederes Oxyd ist TaO_2, von dem nur das Sulfid bekannt ist.

Die Metalle werden direkt in der fünfwertigen Form gelöst. Die umgekehrten Verhältnisse beobachtet man in den Elementen der fünften Gruppe der ungeraden Reihen (P, As, Sb und Bi; [vergl. Übersicht]). In der fünfwertigen Form zeigen Niob und Tantal große Ähnlichkeit mit Vanadium, haben aber schwächer saure, dagegen stärker basische Eigenschaften als jenes Element. Dieselbe Änderung des chemischen Verhaltens beobachtet man auch in der entsprechenden vierten (C, Ti, Zr, Ce und Th) und sechsten Gruppe (O, Cr, Mo, W und U). Auffallend ist die zwischen der Änderung des chemischen Charakters und derjenigen des Atomgewichts herrschende Differenz. Während das Vanadiumpentoxyd eine ziemlich starke Säure liefert, kann man aus dem Verhalten der Niobate sowie aus der Unlöslichkeit der Niobsäurehydrate in Ammoniak usw. mit Sicherheit schließen, daß die Niobsäure viel schwächer ist und zwar noch schwächer als die Titan- und Zinnsäure. Dagegen ist die Ähnlichkeit im Verhalten der Niob- und Tantalsäure

sowie ihrer Salze eine so große, daß man auf Unterschiede in der Stärke der beiden Säuren nicht schließen kann. Trotzdem ist die Differenz der Atomgewichte von Nb und V (94—51) nur etwa halb so groß wie diejenige von Niob und Tantal (183—94). Dieselben Verhältnisse beobachtet man in der entsprechenden sechsten Untergruppe, wo die Unterschiede zwischen Mo und W nicht so groß sind, wie es auf Grund der Atomgewichtsdifferenz und der Änderung des chemischen Charakters, welche beim Cr und Mo auftreten, zu erwarten sein würde.

Die Pentoxyde Nb_2O_5 und Ta_2O_5 spielen die Rolle von schwachen Säureanhydriden und von schwachen Basen. Es sind Salze der Niob- und Tantalsäuren bekannt, unter denen nur einige Natrium- und Kaliumsalze in Wasser löslich sind. Die entsprechenden wäßrigen Lösungen sind sehr stark hydrolytisch gespalten und die Anionen (deren Typen noch nicht bekannt sind) sind gegen Säuren außerordentlich empfindlich. Während aber die basenreicheren Vanadate durch Einwirkung von Säuren beständige kondensierte Anionen von löslichen Alkalisalzen bilden, werden aus den Lösungen von Tantalaten und Niobaten durch die schwächsten Säuren, saure, unlösliche Salze, durch stärkere Säuren die freien Metallsäuren niedergeschlagen, welche ihrerseits in einigen starken Säuren ein wenig löslich sind. Aus diesen sauren Lösungen werden durch NH_3 die Säurehydrate gefällt. Das Verhalten dieser Salze erinnert einerseits an die Titanate, Zirkonate und Stannate, andererseits an die Molybdate und Wolframate. Niob- und Tantalsäure stehen aber der Zinnsäure näher als Molybdän- und Wolframsäure, welche stärker saure Eigenschaften besitzen, während Titan- und Zirkonsäure schwächer sind. Diese Verhältnisse entsprechen der allgemeinen Regel, nach welcher mit der Zunahme des Atomgewichts der saure Charakter der Grenzformen innerhalb einer Reihe stärker wird. Interessant erscheint der Vergleich dieser Säuren mit der Antimonsäure. Die geringe Löslichkeit von vielen Alkaliantimonaten und besonders die Unlöslichkeit des Natriumpyroantimonats, die starke hydrolytische Spaltung dieser Salze, sowie die durch Einwirkung von CO_2 hervorgerufene Fällung von unlöslichen antimonsauren Salzen aus Calciumantimonatlösungen usw. weisen auf eine ausgesprochene Ähnlichkeit mit dem Verhalten der Niobate und Tantalate hin. Die bedeutenden Unterschiede, welche zwischen Vanadin- und Phosphorsäure auftreten, sind bei den höheren Gliedern der beiden Untergruppen nicht mehr zu finden. Die in Lösung beständigsten und am besten charakterisierten Verbindungen von Niob und Tantal sind die Fluo- und Fluoxyniobate und -tantalate, bei denen sehr wichtige Beziehungen zu anderen Elementen zutage kommen.

Die zuletzt erwähnte Ähnlichkeit mit Antimon wird durch die Existenz folgender hierher gehörender Verbindungen bestätigt: $SbF_5 \cdot 2KF \cdot 2H_2O$, $SbF_5 \cdot 2NH_4F \cdot {}^1/_2H_2O$, $TaF_5 \cdot 2Me^IF$, $NbF_5 \cdot 2KF$ sowie $SbF_5 \cdot NaF$ und $TaF_5 \cdot Me^IF \cdot xH_2O$. Auch bei dem fünfwertigen Molybdän und Vanadium treffen wir Fluoxysalze derselben Form wie bei Ta und Nb, so z. B. $MoOF_3 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$, $VOF_3 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$, $NbOF_3 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$ und $TaOF_3 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$.

Die Salze $2KF \cdot NbF_5$ und $2KF \cdot TaF_5$ und wahrscheinlich auch $NbOF_3 \cdot 3KF \cdot HF$ und $TaOF \cdot 3NH_4F \cdot HF$ sind isomorph und zeigen eine neue Analogie zwischen Niob und Tantal. Wie beim Vanadium kann auch in Nb- und Ta-Verbindung ein Atom F durch ein Atom O isomorph vertreten werden. Isomorph sind z. B. $NbOF_3 \cdot 2NH_4F$ mit $WO_2F_2 \cdot 2NH_4F$,

$NbOF_3 \cdot 3KF \cdot HF$ mit $SnF_4 \cdot 3KF \cdot HF$ und wahrscheinlich mit $TaOF_3 \cdot 3NH_4F \cdot HF$, $NbOF_3 \cdot 3NH_4F$ mit $ZrF_4 \cdot 3NH_4F$, $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot 2H_2O$ mit $WO_2F_2 \cdot 2KF \cdot 2H_2O$ und $TiF_4 \cdot 2KF \cdot 2H_2O$.

Das Studium der Komplexbeständigkeit analog zusammengesetzter Fluordoppelsalze von V, Nb und Ta könnte über die Stärke der enthaltenen Kationen $Nb^{·····}$, $Ta^{·····}$, $VO^{···}$, $NbO^{···}$ und $TaO^{···}$ Aufschluß geben. Solche Messungen sind aber noch nicht ausgeführt worden. Doch lassen sich einige Schlüsse daraus ziehen, daß aus den flußsauren Lösungen von V_2O_5, Nb_2O_5 und Ta_2O_5 bei gleicher H_2F_2-Konzentration auf Zusatz von Metallfluoriden am leichtesten komplexe Salze der Formen

$VO_2F \cdot xMe^IF \cdot yH_2O$, $NbOF_3 \cdot xMe^IF \cdot yH_2O$ und $TaF_5 \cdot xMeF \cdot yH_2O$

ausgeschieden werden.

Die Hydrolyse der Pentafluoride ist also unter gleichen Umständen desto stärker, je geringer das Atomgewicht ist. Darnach stiege die Elektroaffinität in der Reihenfolge $V^{·····}$, $Nb^{·····}$ und $Ta^{·····}$. Für die 5-wertige Stufe wäre also die positive Affinität im Unterschied zu den ersten Gruppen des Systems für die Haupt- und Nebengruppe gleichgerichtet. Bei größerer H_2F_2-Konzentration können in der Tat auch die Salze VOF_3 und NbF_5 erhalten werden, während aus neutralen Lösungen von Ta_2O_5 in Alkalifluoriden die Salze $TaOF_3 \cdot xMeF$ dargestellt wurden. Vom Vanadin sind die Verbindungen VCl_5 und VBr_5 nicht bekannt, wohl aber die Oxychloride $VOCl_3$ und VO_2Cl und das Oxybromid $VOBr_3$. Niob bildet auch die Oxyhaloide $NbOCl_3$ und $NbOBr_3$, daneben existieren aber auch $NbCl_5$ und $NbBr_5$, während eine Verbindung NbO_2X nicht mit Sicherheit bekannt ist. Vom Tantal wurden nur $TaCl_5$ und $TaBr_5$ dargestellt.

Ähnliches Verhalten beobachtet man in der entsprechenden sechsten Untergruppe, wo nur Wolfram imstande ist, sechs Valenzen durch 6 Halogenatome zu sättigen. Es sei jedoch hervorgehoben, daß auch das $Ta^{·····}$-Ion noch sehr schwach zu sein scheint. Aus den Salzen $TaCl_5$ und $TaBr_5$ wird durch Wasser das Hydrat von Ta_2O_5 ausgeschieden und auch aus Lösungen in H_2SO_4, HCl und HNO_3 scheidet sich die freie Säure leicht aus. Niob- und Tantalsäure geben, wie Vanadinsäure, mit Wasserstoffsuperoxyd Verbindungen, und in dieser, wie in anderen Gruppen, steigt die Beständigkeit der so gebildeten Übersäuren mit dem Atomgewicht an. Die Bildung von Niob- und Tantaloxalsäuresalzen sowie die von Niob- und Tantalwolframaten bildet eine weitere Analogie zum Vanadin.

Obwohl die komplexen Säuren von Nb und Ta noch wenig untersucht worden sind, scheinen Niob- und Tantalsäure geringere Neigung als die Vanadinsäure zu besitzen, solche Verbindungen zu bilden.

Literatur.

1) Hatchett, Crells Ann. **1**, 197, 252, 352, 1802; Scherers Journ. **8**, 657, 1802.
2) Ekeberg, Kongl. Vetenskaps Akad. Handl. 23, Quart. 1, 68, 1802; Ann. Ch. **43**, 276, 1802; Crells Ann. **1**, 3, 1803; Scherers Journ. **9**, 598, 1803.
3) Wollaston, J. Chem. Ph. Schweig. **1**, 520, 1811; Gilberts Ann. Phys. **37**, 98, 1811.
4) Berzelius, Kongl. Vet. Akad. Handl. **2**, 1824; Ann. ch. Ph. [2] **29**, 300, 1825.
5) Wöhler, Pogg. Ann. **48**, 83, 1838.
6) Rose, Pogg. Ann. von Bd. **63** bis **118** und Handbuch der analytischen Chemie.
7) Rose, Pogg. Ann. **90**, 456, 1853.
8) Rose, Traité complet de Chimie anal. 1858.
9) Rammelsberg, Pogg. Ann. **136**, 177 und 362, 1869.

10a) **Blomstrand**, Oefversigt 1864; J. f. prakt. Chem. **97**, 37.
10b) **Blomstrand**, J. f. prakt. Chem. **99**, 44, 1866.
10c) **Blomstrand**, Lieb. Ann. **135**, 198, 1865; C. R. **61**, 852, 1865.
11) **Marignac**, Ann. de Chim. et Phys. [4] **8**, 5; Bibl. Genève **23**, 249, 1865.
12) **Sainte-Claire Deville** u. **Troost**, Compt. rend. **60**, 1221, 1865.
13) **Marignac**, Bibl. Genève **23**, 325, 1865; Compt. rend. **60**, 234, 1865.
14) **Hermann**, Journ. f. prakt. Chem. n. F. **3**, 373, 1871 und **4**, 178, 1871.
15) **Hermann**, Journ. f. prakt. Chem. **38**, 91—119, 1846 und ibid. N. F. **2**, 108, 1870.
16) **Hermann**, Z. analyt. Chem. **344**, 1871; J. f. prakt. Chem. [2] **123**, 105.
17) **Axel Larsson**, Z. anorg. Chem. **12**, 189, 1896.
18) **Kobell**, Journ. f. prakt. Chem. **79**, 291, **83**, 193 u. 449.
19) **S.-Claire Deville** u. **Damour**, Compt. rend. **53**, 1044.
19a) **E. F. Smith** Elektrochem. Zft. **13**, 101, 1906.
20) **Kopp**, Geschichte der Chemie; **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **136**, 177 u. 362, 1869; **Joly**, Thèse, Paris 1876; **Ladenburg**, Handwörterbuch der Chemie **8**, 125, 1890; **Fehlings** Handwörterbuch **6**, 757 ff.
21) **Dana**, Am. Journ. Sc. Arts 1876, 11, 63, 201.
22) **Wöhler**, Mineralanalyse. Göttigen, 1861. Mineralanalyse in Beispielen. 2. Aufl.
23) **Rose**, Pogg. Ann. **48**, 555, 1839; **70**, 572; **71**, 157; **104**, 310, 1858; **118**, 339, 406.
24) **Rammelsberg**, Ber. **2**, 87 u. 216, 1869, ebenda S. 874, 1871; Ann. Phys. **144**, 56 u. 191; ebenda **150**, 198.
25) **Blomstrand**, Om tantal metallerna Lund 1866
26) **Nordenskjöld**, Pogg. Ann. III 278; ebenda **101**, 632, 1857.
27) **Dana**, Descriptiv Mineralogy, London (6. Aufl. 1903, S. 731).
28) **Joly**, a) Minéraux du Niobium et du Tantale. Encyclopédie Chimique de Fremy T. III, S. 95, 1888; b) ibid. S. 88.
29) **Marignac**, a) Ann. de chim. et phys. [4] **8**, 68, 1866; b) Bibl. univ. Archives **29**, 282, 1867.
30) **Schilling**, Das Vorkommen der seltenen Erden im Mineralreiche. Verlag, Oldenbourg, München, Berlin 1904 und Zeitschr. f. angew. Chem. **18**, 883, 1905.
31) **David T. Day**, Electrochemical and Metallurg. Ind. **3**, 133, 1905.
32) **D'Achiardi**, I Metalli. Vol. II, S. 149 (1883, Milano).
33) **Krüß** u. **Nilson**, Öfv. af K. Vet. Ak. Förh. **1887**, 267.
34) **Weller**, Ber. 1882, S. 2592.
35) **Melikoff** u. **Jelitschaninoff**, Russ. phys.-chem. Ges. S. Petersburg. Sitz. 2. Dez. 1904. Chem.-Zeitg. **29**, 72, 1905. **Melikoff** u. **Pissarjewsky**, Z. f. anorg. Chem. **20**, 344, 1899.
36) **Pennington**, J. amer. chem. Soc. **18**, 38, 1895.
37) **L. Lévy**, Compt. rend. **103**, 1074, 1886.
38) **Hall** u. **Smith**, Proc. amer. phil. Soc. **44**. 177, 212, 1905; Chem. C.-Bl. 1905, 2, 1116—1163.
39) **Vogel**, Spektralanalyse I, 1899; **Kayser**, Spektralanalyse, 1883 (Berlin); **Landauer**, Spektralanalyse.
40) **Bunsen**, Ann. Chem. **138**, 257.
41) **Haushofer**, Ber. 1884, 182; Chem. Centr. 1889 II, 62; Sitzungsber. bayer. Akad. d. Wiss. **13**, 436—448.
42a) **Rose**, Handbuch der analyt. Chem. 6. Aufl. S. 463.
42b) **Fresenius**.
42c) **Treadwell**.
42d) **Plattner**, **Richter**, Probierkunde mit dem Lötrohr, 1878.
42e) **Behrens**, Mikrochem. Analyse, 1895.
43a) **Gibbs**, Sillim. Amer. Journ. [2] **37**, 355, 1864.
43b) **Gibbs**, Bull. Soc. Chim. **4**, 359, 1865.
44) **Krüß** u. **Nilson**, Ber. **20**, 1676, 1887.
45) **Lawrence Smith**, Compt. rend. **87**, 146, 1878.
46) **Moissan**, Compt. rend. **133**, 20, 1901.
47) **Rose**, Ber. 1857, 116; Pogg. Ann. **100**, 417, 1857.
48) **Ruß**, Zft. f. anorg. Chem. **31**, 43.

49) Hermann, Journ. prakt. Chem. [2] 5, 66, 1872.
50) Blomstrand, Journ. prakt. Chem. 90, 40.
51) Marignac, Ann. de Chim. et Phys. [4] 13, 7.
52) Bailly, Ann. Chem. u. Pharm. 232, 352.
53) Osborne, Amer. Journ. of Science [3] 30, 329; Lieb. Jahresb. 1885, S. 1936; Ber. 1885, S. 721.
54) Smith, Proc. of amer. phil. Soc. 44, 151—158.
55) Rose, Pogg. Ann. 113, 301, 1861.
56) Hermann, Journ. prakt. Chem. 68, 65, 1856.
57) Marignac, N. arch. ph. nat. 23, 167. 249; 25, 5; Ann. chim. phys. [4] 8, 5, 49, 68; Ztschr. Chem. 1865, S. 654; ibid. 1866, S. 109.
58) Delafontaine und Linebarger, Amer. Chem. Soc. 18, 532; Chem. C.-Bl. 1896, 237.
59) Menschutkin, Analyt. Chemie,
60) Rose-Finkener, Handb. d. analyt. Chem., 6, Aufl., Bd. II, 325—342.
61) Rammelsberg, Pogg. Ann. 144, 56, 1871.
62) Werner v. Bolton, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 45—56, 1905.

Niob. Nb.

Atomgewicht des Niobs*), Nb = 94,0.

a) Wahl des Atomgewichts.

Das Niob wurde zum ersten Male von Hatchett 1801 unter dem Namen Columbium entdeckt. Wollaston und Berzelius hielten sein Oxyd für identisch mit der Tantalsäure. Zum zweiten Male wurde die Niobsäure von H. Rose 1844 in dem Columbit von Bodenmais entdeckt, aber schon Wöhler 1839 vermutete im Pyrochlor und den „bayrischen Tantaliten" eine eigentümliche Säure. Die von H. Rose 1846 entdeckte „Pelopsäure" wurde von ihm 1853 als eine andere Oxydationsstufe des Niobs erkannt und dieselbe wurde „Niobsäure" genannt, während die frühere Niobsäure als „Unterniobsäure" bezeichnet wurde. Blomstrand 1853—1864 und Marignac 1865 zeigten, daß Roses „Unterniobverbindungen" der Niobsäure angehören, während seine „Niobverbindungen" ein Gemenge von Tantal- und Niobverbindungen sind (vgl. die historischen Kapitel bei Niob und Tantal). Rose hielt die Niobsäure für NbO_2 und die Unterniobsäure für Nb_2O_3 und gab dem Niob das Äquivalentgewicht Nb = 48,8. Das Atomgewicht wäre Nb = 97,6. Auch Blomstrand hielt die Niobsäure anfangs für NbO_2 und setzte Nb = 40, während Hermann Nb = 52,8 annahm. Alle diese Angaben sind wertlos geworden, seitdem Marignac 1865 nachwies, daß die Niobsäure ein Pentoxyd Nb_2O_5 und das Atomgewicht des Niobs Nb = 94 ist. Im Jahresbericht für Chemie für 1865 und 1866 finden wir noch das Äquivalent des Niobs zu Nb = 47 angegeben, seit 1868 fungiert die Zahl Nb = 94 als Äquivalent- und Atomgewicht. Die Äquivalentformeln sind für die Niobsäure NbO_5, für das Pentachlorid $NbCl_5$, für das Oxychlorid NbO_2Cl_3 usw

Wir nehmen die Zahl Nb = 94 als Atomgewicht des Niobs an, denn sie befindet sich im Einklange:

1. Mit dem Gesetz von Avogadro: Die Zahl 94 stellt die kleinste Menge Niob vor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Dampfes des Niobpentachlorids befindet. Vom Standpunkte der Lösungstheorie von van' tHoff bleiben die Verbindungen des Niobs zu studieren.

2. Mit der Dulong-Petitschen Regel: Die spezifische Wärme des metallischen Niobs entspricht bei dieser Annahme der Atomwärme 6,67 (s. S. 809).

*) Die Amerikaner, und in der neuesten Zeit auch die Engländer, ziehen den Originalnamen des Niobs vor und nennen es („patriotically", Roscoe) Columbium, aber Roscoe in seinen Werken nennt es Niob. Wenn man konsequent handeln wollte, so müßte unbedingt der Name Vanadium gestrichen und durch Erythronium ersetzt werden, welches Del Rio 29 Jahre vor Sefström entdeckt hatte.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus; denn die beiden dieser natürlichen Untergruppe angehörenden Elemente Niob und Tantal sind in ihren Verbindungen isomorph. Der interessante Isomorphismus der Gruppen TiF_6, NbF_5O und WF_4O_2 bestätigt ebenfalls unser Atomgewicht des Niobs.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew; denn die Eigenschaften des Niobs und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 94 eines in der V. Gruppe, 6. Reihe (V—6) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Blomstrand[1]), 1864. Da nur mit reinen Niobverbindungen ausgeführte Atomgewichtsbestimmungen einen Wert für unsere Zwecke besitzen, so seien hier die Resultate der von Blomstrand ausgeführten, zum Teil schon 1853 erhaltenen, untereinander nicht gut übereinstimmenden Versuche mit Niobverbindungen von nicht völlig verbürgter Reinheit — dieselben enthielten offenbar noch etwas Tantal — und nicht ganz konstanter Zusammensetzung, wie man sie durch Umrechnung der von Clarke erhaltenen Zahlendata erhält, zusammengestellt.

Aus dem Verhältnis $2NbCl_5 : Nb_2O_5$ folgt $Nb = 96,12$,
„ „ „ $NbCl_5 : 5AgCl$ „ $Nb = 99,23$,
„ „ „ $10AgCl : Nb_2O_5$ „ $Nb = 97,73$.

Alle diese drei Zahlen sind zu hoch, höher sogar als das Atomgewicht des benachbarten, in der VI. Gruppe stehenden Molybdäns.

2. Marignac[2]), 1865. Im ersten Teile seiner großen Arbeit über die Verbindungen des Niobs sagt Marignac, daß er durch Analyse der Doppelfluoride des Niobs, speziell des Salzes $2KF \cdot NbOF_3 \cdot H_2O$ für das Molekulargewicht des Nb_2O_5 zwischen 268—266 variierende Zahlen erhalten hat. Das entsprechende Atomgewicht wäre $Nb = 94—93$. Da die weiteren Kristallisationen, infolge eines Gehalts an Titan, bei der Analyse ein noch kleineres Molekulargewicht des Säureanhydrids ergaben, so gibt Marignac den höchsten Grenzzahlen den Vorzug, nimmt demnach „approximativ" und „provisorisch" das Atomgewicht $Nb = 94$ an.

Eine eigentliche Atomgewichtsbestimmung des Niobs findet sich in den Publikationen von Marignac nicht. Man kann das Atomgewicht aber aus der Analyse der folgenden Verbindungen ableiten.

a) Marignac[3]) fand bei mehr als 20 Analysen des Kaliumfluoxyniobats $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$ verschiedener Bereitung, daß aus 100 Teilen desselben im Mittel 44,36 Teile Nb_2O_5 und 57,82 Teile K_2SO_4 erhalten werden.

α) Aus dem Verhältnis:

$$2[NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O] : Nb_2O_5 = 100 : 44,36$$

ergibt sich das Atomgewicht des Niobs zu **Nb = 93,53.**

β) Aus dem Verhältnis:

$$NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O : K_2SO_4 = 100 : 57,82$$

ergibt sich das Atomgewicht **Nb = 93,93.**

γ) Aus dem Verhältnis:

$$Nb_2O_5 : K_2SO_4 = 44,36 : 57,82$$

ergibt sich das Atomgewicht **Nb = 93,71.**

b) Marignac[4]) führte eine vollständige Analyse eines sehr reinen, von Deville dargestellten Niobpentachlorids, welches Deville und Troost zur Bestimmung der Dampfdichte desselben diente, aus. Leider liegen die voll-

ständigen Data der ausgeführten Analysen nicht vor, sondern nur die Prozente des Chlors und des aus 100 Teilen zu erhaltenden Niobpentoxyds, so daß eine vollständige Umrechnung und Berechnung unmöglich erscheint.

Marignac erhielt aus 100 Teilen $NbCl_5$ als Mittel von 3 Bestimmungen 65,243 Teile Chlor und als Mittel von 2 Bestimmungen 49,365 Teile Nb_2O_5.

Das Atomgewicht des Niobs läßt sich aus den folgenden drei Verhältnissen berechnen.

α) Aus dem Verhältnis $10Cl : Nb_2O_5 = 65,243 : 49,365$ ergibt sich das Atomgewicht **Nb = 94,19.**

β) Aus dem Verhältnis $2NbCl_5 : Nb_2O_5 = 100 : 49,365$ ergibt sich das Atomgewicht **Nb = 93,91.**

γ) Aus dem Verhältnis $NbCl_5 : 5Cl = 100 : 65,243$ ergibt sich das Atomgewicht **Nb = 94,48.**

Die erste Zahl Nb = 94,19 entspricht dem Mittelwert aus den drei erhaltenen Resultaten.

Seit dem Jahre 1865 ist keine weitere Atomgewichtsbestimmung des Niobs ausgeführt worden.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgewicht Nb =
Blomstrand	1864	$2NbCl_5 : Nb_2O_5$	96,1
		$NbCl_5 : 5AgCl$	99,2
		$5AgCl : Nb_2O_5$	97,7
Marignac	1865	$2[NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O] : Nb_2O_5$	93,53
		$NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O : K_2SO_4$	93,93
		$Nb_2O_5 : K_2SO_4$ aus dem obigen Salz	93,71
		(in $100NbCl_5$); $10Cl : Nb_2O_5$	94,19
		$2NbCl_5 : Nb_2O_5$	93,91
		$NbCl_5 : 5Cl$	94,48
		Mittel der aus den obigen sechs Verhältnissen abgeleiteten Zahlen	93,96
		Marignac selbst nimmt an	94.

Schlußfolgerungen.

Solange keine neue, mit modernen Mitteln ausgeführte Atomgewichtsbestimmung des Niobs vorliegt, nehmen wir als Atomgewicht dieses Elements die Zahl

Nb = 94,0 (III)

an, mit einer Unsicherheit, deren Größe nicht abgeschätzt werden kann. Jedenfalls kann dieses Atomgewicht des Niobs (V—6) von der wahren Zahl nicht zu stark abweichen, da es zwischen den Atomgewichten des Zirkoniums Zr = 91 (IV—6) und des Molybdäns Mo = 96 (VI—6) liegt. Brauner.

1) Blomstrand, Acta Univ. Lund. 1864. Unsere Data sind Clarkes Recalculation (1897), S. 235, entnommen.

2) Marignac, Oeuvres Complètes II, 235, resp. 243, 1865.

3) Marignac, ebendaselbst II, 259, 1865.

4) Marignac, ebendaselbst II, 277, 1865.

Brauner.

Das Niob und seine Verbindungen.

Darstellung des Metalls. Zahlreiche Versuche zur Gewinnung des reinen metallischen Niobs aus seinen Verbindungen haben gezeigt, daß dieses Problem mit großen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil Niob eine sehr ausgesprochene Neigung besitzt, sich mit den Reduktionsmitteln zu verbinden, und andrerseits seine niederen Sauerstoffverbindungen sehr schwer vom Sauerstoff befreit werden können. So hat Rose[1]) (1858) durch Einwirkung von Natrium auf Kaliumfluoxyniobat ein schwarzes Pulver erhalten, welches er für das Metall hielt, während das Produkt, wie später nachgewiesen wurde, sauerstoffhaltig war und wahrscheinlich aus dem Oxydul NbO bestand (Delafontaine[2]), Marignac), wie auch aus der von Rose[1]) beobachteten Gewichtszunahme bei der Umwandlung in Niobsäureanhydrid hervorging.

Die Reduktion von Kaliumfluoniobat durch Natrium führte zur Bildung des Hydrids, welches wahrscheinlich aus der zuerst gebildeten Natriumlegierung entsteht (Marignac[3]), Krüß und Nilson[4])). Auch durch Einwirkung von Aluminium auf das Fluoniobat entstand eine Legierung, nämlich Nb_2Al_3, und das von Goldschmidt[5]) mittels Aluminium aus dem Pentoxyd erhaltene Produkt erwies sich ebenfalls als aluminiumhaltig.

Erfolglos blieben auch Versuche, das Fluoniobat durch Natrium und Zink oder durch Elektrolyse in geschmolzenem Zustande[6]) zu reduzieren, sowie die Reduktion mit Kohle und Natriumcarbonat[7 u. 8]), wobei stickstoff- und kohlenstoffhaltige Verbindungen entstanden.

Die Anwendung des elektrischen Ofens zur Gewinnung des Metalls wurde zuerst von Axel Larsson[9]) vorgeschlagen; Versuche von Moissan[10]) haben aber gezeigt, daß auch auf diese Weise kein reines Produkt zu erhalten ist. Der von ihm durch Erhitzen einer Mischung von 82 T. Nb_2O_5 und 18 T. Zuckerkohle mit Hilfe eines Stromes von 600 Amp. und 50 Volt gewonnene metallische Regulus enthielt 2,5 bis 3,4 Proz. gebundenen Kohlenstoff.

Fast reines, etwa 0,27 Proz. wasserstoffhaltiges Metall wurde von Roscoe[11]) nach einem früher von Blomstrand[12]) vorgeschlagenen Verfahren dargestellt. Durch Erhitzen eines durchströmenden Gemisches von Niobchlorid und Wasserstoff in einem Glasrohr erhielt Roscoe stahlgraue Krusten, welche in einer Wasserstoffatmosphäre nochmals stark erhitzt wurden (vgl. beim Vanadin S. 687). Trotzdem enthielt das Metall neben Wasserstoff etwas Chlorid und Oxyd.

Neuerdings haben Weiß und Aichel[13]) versucht, ganz reines Metall darzustellen. 15 g von reinem Niobpentoxyd wurden mit 19,4 g Mischmetall (Legierung verschiedener Cerit- und Yttriummetalle) erhitzt, wobei unter lebhafter Reaktion ein Regulus von Niob entstand. Aber auch dieser

ist, wie v. Bolton[14a]) zeigte, gemäß seinen physikalischen Eigenschaften nicht rein, sondern mit Mischmetall oder Nb_2O_5 verunreinigt.

Endlich konnte Werner von Bolton[14, 14a]) auf einem andern Wege reines metallisches Niob erhalten. Er erhitzte Stäbchen aus Pentoxyd und Paraffin bei etwa 1700° in Kohlenpulver, wobei das Pentoxyd zu Tetroxyd reduziert wurde. Die Stäbchen aus Tetroxyd wurden nun im Vakuum durch einen elektrischen Wechselstrom zum Glühen erhitzt, und dadurch wurde das Oxyd in einen mattgrauen metallischen Körper und Sauerstoff gespalten. Auf aluminothermischem Wege gewonnene Nb-Al-Legierung konnte v. Bolton[14a]) in einem zweiten Verfahren durch vielstündiges Schmelzen im Flammenbogen seines elektrischen Vakuumofens von ihrem Al- und etwaigen Oxydgehalt völlig befreien und erhielt so ca. 14 g reinsten Niobs.

Physikalische Eigenschaften des Niobmetalls. Aus der obigen Kritik der Darstellungsversuche geht leicht hervor, daß die älteren Angaben von Rose, Marignac, Roscoe, Moissan über die Eigenschaften des Niobs nicht einwandfrei sind, weil Verunreinigungen, auch in kleinen Mengen, die Beschaffenheit der Metalle stark beeinflussen können. Das erscheint um so wahrscheinlicher, als eine solche Beeinflussung bei dem verwandten Tantal, wie neuerdings v. Bolton hervorgehoben hat, eine sehr ausgesprochene ist.

Die folgenden Angaben gründen sich deshalb ausschließlich auf die neuesten Angaben v. Boltons.[14a])

Niob ist nach Roscoe stahlgrau, dasjenige von v. Bolton war mattgrau; Weiß und Aichel geben an, daß die Bruchfläche silberweiß ist und daß die angeschliffenen Flächen sich bleibend prächtig glänzend mit einem Stich ins Gelbe zeigen. Während der von Weiß und Aichel erhaltene Regulus sich als spröde erwies, fand v. Bolton, daß das von ihm gewonnene Niob ziemlich duktil war und durch kräftiges Walzen „in ein glänzend poliertes, brüchig elastisches Metallband" verwandelt werden konnte.

Die Härte ist fast ebenso groß wie diejenige des Vanadiums (Weiß und Aichel[13])).

Das von Moissan dargestellte kohlenstoffhaltige Niob konnte leicht Quarz ritzen.

Während das spezifische Gewicht des Niobs mit 0,24 Proz. Wasserstoff 7,06 bei 15° (Roscoe), dasjenige der aluminothermisch gewonnenen ca. 3 Proz. Al enthaltenden Legierung 7,5 beträgt, ist das des reinen Metalls geschmolzen oder gewalzt 12,7 bis 12,75. Es schmilzt bei etwa 1950°. Dieser Wert wurde photometrisch nach der Lummerschen Methode von W. v. Bolton bestimmt. Auch das etwa 3 Proz. kohlenstoffhaltige Metall besitzt einen über 1800° liegenden Schmelzpunkt (Moissan). Die spezifische Wärme (21° bis 100°) beträgt 0,071 Cal, also die Atomwärme 6,67 entsprechend dem Dulong-Petitschen Gesetz.

Der spez. elektrische Widerstand, gemessen an gewalztem Blech ist 0,187 (1 m $\times$ 1 qmm); er steigt mit der Temperatur, wenn das Metall rein ist.

Die Härte des reinen Metalls ist geringer als die von weichem Stahl, während die Al-, C- oder Oxyd-haltigen Produkte viel härter sind. Die Duktilität ist zwar geringer als von Tantal, doch noch so groß, um Blech von 0,05 mm Stärke auswalzen zu können und aus dessen Streifen Draht zu ziehen. Bei Rotglut ist es durch Hämmern zusammenschweißbar.

Der geschmolzen gewesene Nb-Regulus ist deutlich kristallinisch (anscheinend rhombisch).

Das Metall zerstäubt beim Glühen im Vakuum relativ stark und ist deshalb für Glühlampenfäden ungeeignet. Das elektromotorische Verhalten des durch Reduktion des Nb_2O_5 mit Hilfe des Mischmetalls erhaltenen Niobs wurde von Muthmann und Fraunberger[15]) untersucht. Die in folgender Tabelle angegebenen Potentialwerte entsprechen dem Potentialsprung Metall/1n KCl-Lösung und das Vorzeichen bezieht sich auf die Ladung der Lösung. Die Werte ε_h wurden nach den von den Verfassern angegebenen Potentialsprüngen ε_0 umgerechnet.

Eigenpotential ε_h des Niobs in einer 1n KCl-Lösung.
Potentialsprung zweier frischer Stücke = + 0,147; — 0,16[3].

1. Aktivierung:

Potentialsprung vor dem Versuche	Behandelt mit	Zeit	Potentialsprung nach dem Versuche
— 0,433 Volt	Kalilauge 25 Proz.	1 Min.	— 0,197 Volt
— 0,403 „	Ammoniak 10 Proz.	3 „	+ 0,322 „
— 0,683 „	Konzentrierter Kalilauge	10 Stund.	+ 1,047 „
+ 0,047 „	Kathode in Kalilauge	3 Min.	+ 0,897 „
— 0,023 „	„ in Salmiaklösung	3 „	+ 0,967 „
—	„ in Wasser	30 „	+ 0,767 „
—	Abgeschmirgelt	—	+ 0,697 „

2. Passivierung:

Potentialsprung vor dem Versuche	Behandelt mit	Zeit	Potentialsprung nach dem Versuche
— 0,167 Volt	Salpetersäure 40 Proz.	5 Min.	— 0,683 Volt
+ 0,787 „	Konzentrierte Chromsäure	14 Stund.	— 1,403 „
+ 0,987 „	Überchlorsäure	1 „	— 0,063 „
+ 0,267 „	Kaliumpermanganat	1 „	— 0,013 „
+ 0,617 „	Ceriammonnitrat	5 „	— 0,843 „
— 0,033 „	Rhodanwasserstoffsäure	10 Min.	— 0,493 „
— 0,183 „	Anode in Cyankalium	2 „	— 0,813 „
+ 0,487 „	„ in Chromsäure	8 „	— 1,143 „
+ 0,157 „	Schwefelsäure 16 Proz.	10 „	— 0,213 „
+ 0,367 „	Anode in Salzsäure	2 „	— 1,383 „
—	„ in Wasser	30 „	— 0,733 „

Maximale Werte $\left\{ \begin{matrix} +\ 1{,}047 \\ -\ 1{,}403 \end{matrix} \right\}$ Diff. 2,45 Volt.

Die Kette $Nb/H_2C_2O_4|KOH/Nb$ zeigt im Moment des Stromschlusses eine Spannung von 2,4 Volt.

Diese Angaben zeigen aufs deutlichste das eigentümliche Verhalten des Niobs. Das Eigenpotential dieses Metalls wird durch Behandlung mit chemischen Agenzien sowie durch anodische und kathodische Polarisierung so stark beeinflußt, daß die Differenz zwischen den maximalen Werten des aktiven und des passiven Zustands größer ist als bei irgendeinem anderen untersuchten Metall. Niob wird nur durch längere Einwirkung von oxydierenden Agenzien oberflächlich oxydiert, indem es einen eigenartigen bläulichen Anflug zeigt. Dieser Überzug übt jedoch keinen Einfluß auf das Potential des Metalls aus. Das maximale Aktivierungspotential war etwa 0,3 Volt positiver, das Passivierungspotential dagegen 0,76 Volt negativer als die entsprechenden Werte des Vanadins. Nimmt man an, daß diese maximalen Potentiale des aktiven Zustands vergleichbar seien, und daß dieselben den Eigenpotentialen gegen die Normallösungen ihrer Ionen proportional sind, was aber fraglich ist, so scheint Niob weniger edel als Vanadium zu sein.

v. Bolton[14a]) fand, daß zwischen zwei Nb-Elektroden Wechselstrom in 0,1 nH_2SO_4 selbst bei 120 Volt nicht hindurchgeht, bei Benutzung einer Pt-Elektrode geht nur die Phase hindurch, bei der Nb Kathode ist, wobei oberhalb 60 Volt das Nb-Blech sich mit bläulich glühenden Gasbläschen bedeckt. Siemens & Halske benutzen dieses Verhalten für einen Gleichrichter (D. R. P. 150833).

Chemisches Verhalten des Niobs (Moissan[10]), Roscoe[11]), Weiß und Aichel[13]), v. Bolton[14, 14a])). Beim Glühen in Wasserstoff verwandelt sich das glänzende Niobblech in ein mattdunkelgraues Pulver mit dem konstanten Gehalt von 1,12 Proz. H entsprechend der Formel NbH.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Niob an der Luft nicht oxydiert, bei hoher Temperatur wird es selbst im pulverförmigen Zustand im Sauerstoff nur teilweise oxydiert; in kompakter Form bildet sich selbst in Weißglut nur eine bräunliche Oxydhaut, die das Innere schützt. Glühendes Nb versetzt H_2O unter heftiger H_2-Entwicklung. Die Entzündungstemperatur des 3 Proz. C-haltigen Metalls in Sauerstoffatmosphäre liegt bei 400°.

Durch Erhitzen desselben kohlenstoffhaltigen Metalls auf 1200° im Stickstoffstrom bedeckt es sich mit einem gelben Überzug des Nitrids. Reine Niobfeilspäne verändern beim Glühen in NH_3-Gas ihre lichtgraue Farbe in mattes Graubraun eines Nitrids, das durch Kalilauge zu NH_3 und Niobsäure hydrolysiert wird.

Im Chlorstrom verbrennt das Niob bei Rotglut unter Bildung von $NbCl_5$.

Mit Schwefel oder Selen unter einer KCl-Decke erhitzt, liefert Niob unter Aufglühen die entsprechenden Verbindungen, schwarze Körper.

Amalgamation geht selbst durch Elektrolyse nicht vor sich. Bei der Schmelztemperatur löst es Kohlenstoff auf. Wasserdampf und Schwefelwasserstoff sind wirkungslos.

Es wirkt reduzierend auf SO_2 bei 600°, sowie auf P_2O_5, Jod- und Arsensäure bei Rotglut. Aus Quecksilberchlorid wird unter Bildung von Niobchlorid metallisches Quecksilber ausgeschieden und Kaliumsulfat wird in Sulfid umgewandelt.

Reines Niob wird durch Säuren, auch Königswasser, nicht angegriffen; konzentrierte H_2SO_4 löst nur unreines Niob beim Erhitzen. Nur HF greift beim Erwärmen langsam an, in Kontakt mit Pt aber sehr rasch. Die auflösende Wirkung der Flußsäure dürfte in der großen Neigung des Niobs, mit dem Fluor komplexe Ionen zu bilden, eine Erklärung finden.

In Alkalilösungen ist Nb beständig, in den Schmelzen, auch von KNO_3, hier unter Feuer-Erscheinung, löst sich Nb zu Niobat.

Mit Eisen legiert sich Nb in allen Verhältnissen, die Legierung 90 Proz. Fe, 10 Proz. Nb ist recht hart (in H_2SO_4 löslich).

Das Niob zeigt sonst keine große Tendenz, mit Metallen Legierungen einzugehen; nur eine Legierung mit Aluminium ($NbAl_3$) ist bekannt; bei der Schmelztemperatur löst es kleine Mengen Eisen. Die schon erwähnte Tatsache, daß das durch Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrome, oder durch Reduktion des Fluoniobats mit Natrium erhaltene Metall wasserstoffhaltig ist, zeigt das große Bestreben des Niobs, nicht nur bei hoher, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff aufzunehmen. Dabei verhält es sich ähnlich wie Tantal. In seinem allgemeinen chemischen Verhalten steht es auch dem Vanadium sehr nahe.

Verbindungen mit unbestimmter Wertigkeit des Niobs.

Niobaluminium, $NbAl_3$. Zu dieser Klasse gehört vielleicht die von Marignac[6]) durch starkes Erhitzen im Kohlentiegel von 1 T. Kaliumfluoniobat mit 1 1/2 T. Aluminiumfeile erhaltene Substanz. Sie bildet ein eisengraues, metallglänzendes Pulver, welches zurückbleibt, wenn man das überschüssige Aluminium durch Salzsäure aus der erstarrten Masse löst. Das spezifische Gewicht des Pulvers beträgt 4,45—4,52. Es wird von Salzsäure und von Schwefelsäure in der Siedehitze, sowie von Flußsäurelösungen gelöst. Verdünnte Salpeter- und Schwefelsäure sind aber wirkungslos. Die Zusammensetzung entspricht der angegebenen Formel, es ist aber nicht leicht zu entscheiden, ob es sich um eine eigentliche Verbindung oder um eine Legierung handelt.

Niobhydrid, NbH. Es wurde ebenfalls von Marignac[3]), durch Reduktion einer Mischung von $NbF_5 \cdot 2KF$ und $KF \cdot HF$ mit Natrium, dargestellt. Aus der unter heftiger Reaktion entstandenen Masse wird das überschüssige Natrium durch Erhitzen entfernt, und der Rückstand wird mit kaltem und warmem und endlich mit H_2F_2-haltigem Wasser vorsichtig ausgelaugt. Ungelöst bleibt ein schwarzes oder schwarzgraues Pulver vom spez. Gew. 6—6,6, welches sich gegen Säuren wie Niobmetall verhält. Es wird von schmelzendem $KHSO_4$ und von siedender Kalilauge gelöst. v. Bolton[14a]) fand, daß reines Nb beim Glühen in Wasserstoff 1,12 Proz. H bindet, was der Formel NbH (1,07 Proz. H) nahe entspricht.

Es verbrennt an der Luft leicht zu Pentoxyd, da schon bei 100° Oxydation eintritt. Bei Dunkelrotglut in einer Wasserstoffatmosphäre erhitzt, wird es kaum verändert. Die Entstehung dieser Verbindung, welche auch bei Anwendung einer Mischung von Kaliumfluoniobat mit den zur Bildung des Metalls berechneten Mengen Natrium neben Nb_2O_5 erhalten wurde (Krüß und Nilson[4])), wurde durch die Annahme erklärt, daß sich bei der Reduktion zuerst Niobnatrium bildet, welches dann in das Hydrid beim Auslaugen mit Wasser umgewandelt wird. Auch als Kathode bei der Elektrolyse von verdünnter H_2SO_4 nimmt Nb, wie Ta, Wasserstoff auf und wird dadurch hart und sehr spröde.

Von Krüß und Nilson[16]) wurde die interessante Beobachtung gemacht, daß die Molekularwärme des Niobhydrids mit steigender Temperatur abnimmt, was eine Ausnahme bildet:

	in Wasserdampf	in Nitrobenzoldampf	in Diphenylamindampf	in Schwefeldampf
Temperatur	100—0°	210,5—0°	301,5—0°	440—0°
Spez. Wärme	0,0980—0,0987	0,0927—0,0923	0,0870—0,0871	0,0833—0,0835
Mol. Wärme des NbH	9,3	8,8	8,3	7,9

Diese Erscheinung könnte vielleicht dadurch erklärt werden, daß mit steigender Temperatur Wasserstoff abgespalten wird.

Niobnitrid, NbN, entspricht wahrscheinlich dieser Formel, die der des Tantalnitrids analog ist, und wurde von Rose[1]) als schwarzes Pulver durch Erhitzen der Masse, die bei Einwirkung von Ammoniak auf Niobchlorid entsteht, erhalten. Es ist ein guter Elektrizitätsleiter, und wird leicht an der Luft bei hoher Temperatur unter Glüherscheinung oxydiert. Es entwickelt, mit Kaliumhydrat erhitzt, Ammoniak.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf das Oxychlorid führt ebenfalls zum

Nitrid (Rose[17]); die Reaktion scheint aber nicht glatt zu verlaufen. Auch die Niobsäure wird, im Ammoniakstrom erhitzt, teilweise in das Nitrid umgewandelt (Rose, Joly[18]). Die Annahme von Rammelsberg, daß sich dabei das Niobylnitrid, NbO_2N, bildet, erwies sich als unhaltbar (St. Claire-Deville, Joly). Das Niobnitrid soll außerdem auch durch Einwirkung gasförmigen Ammoniaks auf die ätherische Lösung des $NbCl_5$ neben NH_4Cl entstehen (Hall und Smith[19]). Die Bildung eines gelben Nitrids durch Erhitzen des Niobs in einer Stickstoffatmosphäre wurde von Moissan[10]) beobachtet.

Stickstoff-Kohlenstoffniob (St. Claire-Deville[7], Joly[18]). Wird Niobsäure oder besser das saure Niobat $K_2O \cdot 3Nb_2O_5$ im Windofen mit Kohle und Natriumcarbonat im Kohlentiegel erhitzt, so entstehen Reduktionsprodukte, welche aus Verbindungen des Niobs mit Kohle und Stickstoff bestehen. Bei der Reduktion mit Kohle wird Stickstoff aus der Luft absorbiert unter gleichzeitiger Bildung von Cyanid. Gegen Stickstoff verhält sich bei dieser Reaktion das Niob wie Tantal und Titan. Die erhaltene Schmelze wird mit Schwefelsäure digeriert und mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand besteht aus einer kristallinischen Masse, welche in Sauerstoff zu Nb_2O_5 verbrennt, und Kupfer- und Bleioxyd unter heftiger Reaktion reduziert. Durch Zusammenschmelzen mit KOH wird NH_3 entwickelt.

Die Zusammensetzung und das Aussehen der Produkte sind aber je nach der Darstellungstemperatur verschieden, und zwar nimmt der Kohlenstoffgehalt mit der Temperatur zu. Das bei der Schmelztemperatur des Stahls erhaltene Produkt entsprach annähernd der Formel $NbC \cdot {}^2/_3 NbN$ und bestand aus einer olivengrünen kristallinischen Masse. Nach längerem Erhitzen bei derselben Temperatur hatte die Verbindung die Zusammensetzung $NbC \cdot {}^4/_5 NbN$.

Niobcarbid, NbC. Bei derselben Reaktion erhielt Joly[18]) bei der Schmelztemperatur des Nickels eine Masse, welche aus langen, stark glänzenden violetten Nadeln bestand. Bei dieser Temperatur scheint das Nitrid nicht mehr existenzfähig zu sein, weil das Produkt die Zusammensetzung NbC zeigte. Wahrscheinlich enthält auch das von Moissan dargestellte Niobmetall die Kohle in Form von gelöstem Niobcarbid. Das 3 Proz. C-haltige Produkt ist[14a]) sehr spröde und härter als Quarz, es wird nur von H_2F_2 und H_2SO_4, sonst von keiner Säure angegriffen.

Verbindungen des zweiwertigen Niobs.

Die Verbindungen dieser Stufe scheinen sehr unbeständig zu sein. Nur das Oxyd wird beschrieben.

Nioboxydul oder **Niobmonoxyd,** NbO. Die selbständige Existenz dieser Verbindung ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen worden.

Delafontaine[2]) hat es wahrscheinlich gemacht, daß das schwarze Pulver, welches von Rose[1]) bei Reduktion des Kaliumfluoxyniobats durch Natrium erhalten, und von ihm als Niobmetall betrachtet wurde, das Oxydul war. Die zur Oxydation zu Pentoxyd aufgenommene Sauerstoffmenge entsprach in der Tat annähernd der Umwandlung des NbO zu Nb_2O_5. Ob aber das von Rose und später in ähnlicher Weise von Hermann[20]) gewonnene Reduktionsprodukt eine Mischung des Metalls mit anderen niederen Oxyden war, kann nicht ausgeschlossen werden. Daß aber der von Rose für das Metall gehaltene Körper als freies NbO, welches von Delafontaine Niobyl ge-

nannt wurde, anzusehen ist, scheint darum wahrscheinlich zu sein, weil es durch Reduktion der Verbindung $NbOF_3$ dargestellt wurde, und, im Chlorstrom erhitzt oder in Salzsäure gelöst, in das Oxychlorid nach folgenden Gleichungen übergeht

$$NbO + Cl_3 = NbOCl_3; \quad NbO + 3HCl = NbOCl_3 + 3H.$$

Es wird auch von wäßrigem Fluorwasserstoff unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Das Verhalten gegen HCl und H_2F_2 zeigt jedenfalls, daß die entsprechenden Verbindungen des zweiwertigen Niobs in wäßriger Lösung nicht existenzfähig sind und daß die niederen Verbindungen große Neigung haben, in saurer Lösung in die höhere fünfwertige Form direkt überzugehen. NbO verhält sich dabei wie ein dreiwertiges Metall. Auch durch Zusammenschmelzen mit den Alkalicarbonaten oder durch Einwirkung von siedenden Alkalilaugen entstehen aus dem Oxydul Alkaliniobate. Durch Einwirkung von konzentrierter H_2SO_4 entsteht aber eine braune Lösung, welche wahrscheinlich Verbindungen einer niederen Oxydationsstufe enthält. Aus dieser Lösung wird durch NH_3 ein bräunlicher Niederschlag ausgeschieden. Die konzentrierte Lösung wird durch starkes Verdünnen mit Wasser entfärbt.

Nach den Angaben von Rose besitzt NbO eine Dichte von 6,30—6,67 und leitet die Elektrizität.

Dieselbe Formel wurde den oktaedrischen Kristallen, welche durch Einwirkung der $NbOCl_3$-Dämpfe auf glühendes Magnesium entstehen (Deville und Troost[21]), sowie den schwarzen Würfeln, die in der Schmelze von Alkaliniobaten mit Alkalicarbonaten im Kohlentiegel erhalten wurden (Marignac[3]), zugeschrieben.

Verbindungen des dreiwertigen Niobs.

Zu dieser Klasse gehören nur zwei Körper:

Niobtrichlorid, $NbCl_3$, entsteht, wenn man die Dämpfe des Pentachlorids durch eine rotglühende Glasröhre leitet (Roscoe[11]) oder, als Nebenprodukt, bei der Einwirkung der Oxychloriddämpfe auf erhitzte Magnesiumdrähte (Deville und Troost[21]). In geringen Mengen bildet es sich auch durch Einwirkung von CCl_4 auf Nb_2O_5 bei 440° (Delafontaine und Linebarger[23]). $NbCl_3$ bildet schwarze, metallglänzende, dem Jod ähnliche Krusten, oder lange, Dichroismus zeigende Nadeln.

Es ist weder flüchtig noch zerfließlich und wird von Wasser oder Ammoniaklösung nicht zersetzt. Von verdünnter Salpetersäure wird es aber zu Niobsäure oxydiert und stößt beim Erhitzen an der Luft weiße Dämpfe aus. Wird $NbCl_3$ in einer CO_2-Atmosphäre auf Rotglut erhitzt, so wird CO_2 zu CO reduziert, und weißes $NbOCl_3$ sublimiert, so daß man $NbOCl_3$ in einer CO_2-Atmosphäre durch Glühen mit Kohle nicht zu $NbCl_3$ reduzieren kann.

Niobsesquioxyd, Nb_2O_3 (?). Diese Formel kommt wahrscheinlich dem bläulichschwarzen Reduktionsprodukt des Nb_2O_5 mit Magnesiumpulver zu. Es ist in allen Säuren, H_2F_2 ausgenommen, unlöslich (Smith u. Maas[22]). Auch auf nassem Wege ist es möglich, die Verbindungen des fünfwertigen zu denjenigen des dreiwertigen Niobs zu reduzieren. Es wurde schon erwähnt, daß Zink in sauren Lösungen der Niobsäure Blaufärbung verursacht, die später in Braun übergeht. Diese Reaktion kann aber unter gewissen Umständen, wie z. B. bei Anwesenheit von großen Mengen von Alkalifluoriden, ausbleiben, manchmal ist auch die Reduktion unvollständig. Wenn aber die Niobsäure in der geringsten Menge von H_2F_2 gelöst ist und die

Lösung mit konzentrierter HCl angesäuert und mit Zink bei 80° reduziert wird, so wird die Niobsäure quantitativ in Verbindungen des dreiwertigen Niobs umgewandelt. Auf diese Weise kann auch das Niob volumetrisch, durch Titration der reduzierten Lösung mit Permanganat, bestimmt werden (Osborne[27]).

Verbindungen des vierwertigen Niobs.

Von dieser Oxydationsstufe ist nur das Dioxyd bekannt.

Niobdioxyd (gewöhnlich als Tetroxyd bezeichnet), NbO_2, ist ein schwarzes Pulver mit bläulichen Reflexen, welches entsteht, wenn Pentoxyd bei Weißglut im Wasserstoffstrom reduziert wird. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydierbar, verbrennt aber bei Dunkelrotglut zu Nb_2O_5. NbO_2 ist weder in Wasser, noch in Säuren löslich (Rose[24]), Delafontaine[2]).

Unbestimmte Reduktionsprodukte der Niobsäure. Es wurde schon erwähnt, daß die salzsauren Lösungen von Niobsäure oder Alkaliniobaten durch Zink unter Bildung von Verbindungen des dreiwertigen Niobs blau gefärbt werden. Die blaue Farbe geht aber allmählich ins Grünliche und endlich in Braun über (Wöhler[25]), Rose[24])). Beim Stehen an der Luft wird die blaue Lösung oxydiert und scheidet braune Flocken aus, welche dann in weiße Niobsäure übergehen. Die Entstehung der blauen Farbe wird von verschiedenen Umständen beeinflußt (wie z. B. die Konz. der Salzsäure) und kann in einigen Fällen (Anwesenheit von Tantalsäure oder von Alkalifluoriden) auch ausbleiben. Die vom ungelösten Rückstande abfiltrierte Lösung von Niobsäurehydrat in kochender Salzsäure färbt sich auf Zusatz von Zink nicht blau, sondern braun und läßt einen braunen Niederschlag absitzen. Das Auftreten dieser verschieden gefärbten Reduktionsprodukte hat zur Annahme geführt, daß dieselben verschiedenen Oxydationsstufen des Niobs entsprechen. Marignac[26]) fand z. B., daß eine salzsaure Lösung von Alkalifluoniobat sich durch Kochen mit Zink braun färbte und daß dieselbe zur Oxydation der Reduktionsprodukte so viel Permanganat verbrauchte, als 32,8—34,0% des in der Niobsäure enthaltenen Sauerstoffs entsprach. Er schloß daraus, daß das Reduktionsprodukt das Oxyd $Nb_3O_5 = Nb_2O_4 \cdot NbO$ sei. Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß diese Oxydationsstufe derjenigen des dreiwertigen Niobs ($Nb_3O_{4\frac{1}{2}}$) so nahe kommt, daß es nicht unwahrscheinlich erscheint, daß die Lösung hauptsächlich Verbindungen des Sesquioxyds, neben kleinen Mengen unverändertes Nb_2O_5 oder von anderen höheren Oxydationsstufen enthielt.

Ein Beweis für die Existenz solcher Zwischenoxydationsformen ist jedenfalls nicht erbracht worden, und die Reduktion von Niobsäure verdient noch näher untersucht zu werden.

Verbindungen des fünfwertigen Niobs.

Zu dieser Klasse gehört der größte Teil der bekannten Niobverbindungen. In einigen dieser Substanzen sind die fünf Valenzen des Niobs durch fünf negative Atome gesättigt, öfter kommt aber die dreiwertige Gruppe $NbO^{\cdots}$ (das Niobyl) vor, welche mit drei negativen Atomen gebunden ist. In diesen salzartigen Verbindungen zeigt aber das Niob keine Neigung, sich als fünfwertiges Kation zu betätigen. Sucht man nämlich die Verbindungen NbX_5 oder $NbOX_3$ in Wasser zu lösen, so tritt vollständige hydrolytische Spaltung, die zu Nb_2O_5 führt, ein.

Das Löslichkeitsprodukt $[Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}][OH]^5$ oder das eines Niobsäurehydrats ist also so klein, daß die Kationen $Nb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$ oder $NbO^{\cdot\cdot\cdot}$ nicht einmal neben den Hydroxylionen des Wassers in merklicher Konzentration gelöst bestehen können.

Derselbe Vorgang findet bei der Einwirkung von viel Wasser auf $SbCl_5$, PCl_5 und $VOCl_3$ statt; ähnliches Verhalten zeigen auch die Tetrachloride von Zr, Ti, Si und Sn.

Die Verbindungen NbX_5 und $NbOX_3$ sind jedoch in wäßriger Lösung beständig, wenn sie als Neutralteile komplexer Anionen, wie $(NbOF_5)''$ fungieren. Besonders zeigen NbF_5 und $NbOF_3$ ausgesprochene Neigung, mit anderen Metallfluoriden komplexe Salze zu bilden.

Eine andere Reihe von Verbindungen bilden die Salze der Niobsäurehydrate, d. h. die Niobate. Auch diese Salze, wie die Vanadate und die anderen schwachen Metallsäuren, enthalten oft mehrere Niobpentoxydmoleküle und können als Derivate von kondensierten Niobsäuren aufgefaßt werden. Für die Schwäche der Niobsäure spricht die leichte Zersetzung der Alkaliniobate in wässriger Lösung durch die schwächsten Säuren, wie z. B. Kohlensäure.

Während aus den einfachsten Vanadaten starke Säuren Polyvanadate bilden, werden aus Alkaliniobatlösungen Hydrate des Niobsäureanhydrids ausgeschieden. Selbst Neutralsalze rufen in Niobatlösungen Niederschläge hervor. Daraus kann man auf die starke Hydrolyse der Niobate schließen. Die Niobsäure verhält sich wie die Zinn- und Kieselsäure; sie ist noch schwächer als die Vanadinsäure. Die ausgeschiedene Säure wird von starken Säuren vollständig (H_2SO_4) oder teilweise gelöst, wahrscheinlich unter Bildung von Verbindungen, in welchen sich Nb_2O_5 als Basis verhält. Für die Schwäche der Niobsäure spricht auch die Unlöslichkeit aller Niobate der Erdalkalien und Schwermetalle. Ein scharfer Unterschied zwischen Niob- und Vanadinsäure scheint darin zu liegen, daß die Niobsäure eine geringere Neigung besitzt, komplexe Verbindungen mit den Phosphor-, Arsen-, Jod-, Molybdän- usw. Säuren zu bilden.

Fluorverbindungen: Niobpentafluorid, NbF_5, konnte in freier Form nicht erhalten werden. Es entsteht aber, wenn Niobsäure oder die entsprechenden Fluoxyverbindungen in sehr konzentrierten Flußsäuren gelöst werden, weil sich aus diesen Lösungen komplexe Salze des NbF_5 ausscheiden lassen. Sucht man aber durch Verdampfen der Lösung von Nb_2O_5 in starker Flußsäure das feste Pentafluorid zu gewinnen, so entsteht ein Rückstand, der weiße Dämpfe gibt und sich in Nb_2O_5 verwandelt (Rose[28])). Wenn man die flußsaure Lösung der Niobsäure mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt, entweichen in der Kälte saure Dämpfe, die kleine Mengen von Niob enthalten; sucht man aber Niobfluorid durch Erhitzen zu destillieren, so geht niobfreier Fluorwasserstoff über. Daraus wurde geschlossen, daß das entstandene Niobpentafluorid in der Hitze zerfällt. Auch metallisches Niob wird vom Fluor unter Bildung von weißen Dämpfen leicht angegriffen. Das Fluorid konnte aber auch auf diese Weise nicht dargestellt werden (Moissan[10])).

Durch Zusatz eines großen Überschusses von H_2F_2 zu den Fluoxyniobatlösungen oder beim Versetzen der Lösung von Nb_2O_5 in viel H_2F_2 mit Metallcarbonaten entstehen aber kristallisierte Verbindungen des NbF_5 mit Metallfluoriden, welche in reinem Zustand gewonnen werden können. Das unbeständige NbF_5 bildet nämlich unter Aufnahme von Fluorionen die stabilen komplexen Anionen der Fluoniobate, welche besonders von Ma-

rignac[29]) und von Birger-Santesson[30]) untersucht worden sind. Auch in diesen komplexen Salzen ist aber das NbF_5 geneigt, sich unter Bildung des $NbOF_3$ hydrolytisch zu spalten.

Fluoniobate des Typus $NbF_5 \cdot 2Me^IF$. Doppelfluoride von derselben Zusammensetzung geben Sb^V, Ta^V.

Kaliumfluoniobat, $NbF_5 \cdot 2KF$, scheidet sich beim Erkalten der heißen konzentrierten Lösung des $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$ in Flußsäure aus, und bildet kleine, glänzende, rhombische Nadeln. Es wird vom heißen Wasser sowie an feuchter Luft wieder in das Oxyfluoniobat verwandelt. Es ist bei 100° beständig. Bei höherer Temperatur gibt das Salz nach Flußsäure riechende Dämpfe ab, kann aber ohne Gewichtsverlust mit Bleioxyd bei Rotglut geschmolzen werden.

Ammoniumfluoniobat, $NbF_5 \cdot 2NH_4F$, ist in reiner Form nicht bekannt. Selbst in Gegenwart von viel H_2F_2 ist das Salz teilweise hydrolytisch gespalten. So entsteht aus der flußsauren Lösung des $NbOF_3 \cdot 2NH_4F$ an Stelle des freien Salzes das Doppelsalz $NbF_5 \cdot 2NH_4F \cdot NbOF_3 \cdot NH_4F$ in kleinen, zu warzenförmigen Aggregaten vereinigten Prismen (Marignac).

Fluoniobate des Typus $3(NbF_5)5(Me^{II}F_2)5(HF) \cdot xH_2O$. Diese von Santesson dargestellten, meistens mit 28 Mol Wasser in Prismen kristallisierenden komplexen Salze entstehen durch Eindampfen der mit den entsprechenden Metallcarbonaten versetzten Lösungen von Nb_2O_5 in konzentrierter Flußsäure. Sie verlieren an der Luft Fluorwasserstoff. Das Zinksalz wird durch kochendes Wasser zersetzt.

Zinkfluoniobat, $3NbF_5 \cdot 5ZnF_2 \cdot 5HF \cdot 28H_2O$. Lange Prismen.

Cadmiumfluoniobat, $3NbF_5 \cdot 5CdF_2 \cdot 5HF \cdot 28H_2O$. Durchsichtige, verlängerte Prismen. In Wasser unlöslich.

Kobaltfluoniobat, $3NbF_5 \cdot 5CoF_2 \cdot 5HF \cdot 28H_2O$. Dunkelrote, prismatische Kristalle.

Manganfluoniobat, $3NbF_5 \cdot 5MnF_2 \cdot 5HF \cdot 13H_2O$. Große, rosafarbene Prismen.

Nickelfluoniobat, $3NbF_5 \cdot 5NiF_2 \cdot 5HF \cdot 28H_2O$. Kurze, tiefgrüne Prismen.

Außerdem sind folgende Fluoniobate von verschiedener Zusammensetzung bekannt:

Quecksilberfluoniobat, $NbF_5 \cdot 3HgF_2 \cdot 8H_2O$, entsteht aus der Lösung gleicher Teile von HgO und Nb_2O_5 in H_2F_2. Nach der Ausscheidung von HgF_2 und einer weißen Masse fällt das Salz in kleinen, kugelige Aggregate bildenden, prismatischen Kristallen aus. Es wird von kaltem Wasser zu einem gelben Niederschlag, von heißem zu einem weißen Pulver zersetzt (Birger-Santesson).

Kupferfluoniobat, $2NbF_5 \cdot 4CuF_2 \cdot HF \cdot 18H_2O$, große, dunkelblaue Kristalle, welche durch Wasser unter Bildung eines weißen Pulvers zersetzt werden (Birger-Santesson).

Eisenfluoniobat, $2NbF_5 \cdot 3FeF_2 \cdot 19H_2O$, gelblichgrüne Prismen, aus der Lösung von Fe und Nb_2O_5 in HF (Birger-Santesson).

Nickelfluoniobat, $2NbF_5 \cdot 3NiF_2 \cdot 4HF \cdot 19H_2O$, feine, grünliche, durch Wasser zersetzliche Nadeln (Birger-Santesson).

Es ist endlich auch ein Niobcaesiumfluorid, $NbF_5 \cdot 7CsF$ (?) (Pennington[31])) erwähnt.

Nioboxyfluorid, $NbOF_3$, wurde durch Einwirkung von gasförmigem HCl auf die rotglühende Schmelze von Nb_2O_5 in überschüssigem CaF_2 erhalten. Kleine, dem Zirkonfluorid von Deville ähnliche, auf polarisiertes Licht wirkende Kristalle (Joly[18c]).

Fluoxyniobate. Die von diesem Oxyfluorid sich ableitenden komplexen Verbindungen mit Metallfluoriden entstehen, wenn zu den Lösungen des Nb_2O_5 in H_2F_2 Metallfluoride zugesetzt werden; es dürfen aber nicht zu große Mengen H_2F_2 vorhanden sein, sonst können Derivate des NbF_5 entstehen. Diese Fluoxyniobate sind viel beständiger als die Fluoniobate, sie gehören zu den beständigsten Verbindungen des fünfwertigen Niobs. Die aus $NbOF_3$ und Fluorionen gebildeten komplexen Anionen $(NbOF_3 \cdot xF)^{x'}$ sind wahrscheinlich sehr stabil. Direkte Messungen über die Beständigkeit dieser komplexen Ionen liegen aber nicht vor. Einige Fluoxyniobate werden aber durch Wasser in die beständigen Formen übergeführt.

Interessant sind die oft vorkommenden Isomorphie-Erscheinungen dieser Oxyfluoride mit den Doppelfluoriden der vierwertigen Metalle Ti, Zr, Sn, wobei ein Fluoratom durch ein Sauerstoffatom isomorph ersetzt wird. Dieselben Erscheinungen wurden auch bei den Fluorverbindungen des Vanadiums beobachtet.

Diese Salze wurden zuerst von Rose[28]) in unreinem Zustande, nämlich mit Tantalfluorid gemischt, dargestellt, dann näher von Marignac[29 u. 30]) untersucht.

Fluoxyniobate des Typus $NbOF_3 \cdot 2Me^IF \cdot xH_2O$. Diese als normale Fluoxyniobate bezeichneten Verbindungen sind die $NbOF_3$-Doppelsalze, welche am leichtesten entstehen. Sie werden auch aus den Lösungen der Fluoxyniobate von anderen Typen leicht durch Umkristallisieren erhalten, können aber selbst aus ihren wäßrigen Lösungen wieder erhalten werden, was für die Beständigkeit des Anions $(NbOF_5)''$ spricht. Doppeloxyfluoride derselben Zusammensetzung sind auch von den Elementen V^V, Mo^V, Ta^V bekannt.

Lamellenförmiges Kaliumfluoxyniobat, $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$, bildet sich aus der flußsauren Lösung des Nb_2O_5 auf Zusatz von KF oder aus den Lösungen der übrigen Kaliumfluoxyniobate oder des Kaliumfluoniobats in warmem Wasser. Aus reinem Wasser kristallisiert es unverändert in sehr dünnen Blättchen, die in trockenem Zustand perlmutterglänzend sind und talkähnlich aussehen. Bei Gegenwart eines kleinen H_2F_2-Überschusses scheidet sich das Salz in rhomboidalen kleinen Blättchen aus, die mit den Kristallen des Kaliumfluotitanats $2KF \cdot TiF_4 \cdot H_2O$ und des Fluoxywolframats $2KF \cdot WO_2F_2 \cdot H_2O$ isomorph sind (Marignac). Die Lösung des K_2NbOF_5 wird durch NaOH gefällt und der Niederschlag ist in einem geringen Überschuß des Fällungsmittels löslich, ein größerer Überschuß von NaOH gibt einen kristallinischen Niederschlag. Es verhält sich ähnlich gegen KOH. Die Lösung enthält dann Kaliumniobat. Das Ion $NbOF_5''$ wird also von Alkalien zersetzt. Auch einige organische Basen verhalten sich in ähnlicher Weise (Hall und Edgard Smith[19])). Durch KSCN erhält man aus der K_2NbOF_5-Lösung in der Kälte einen weißen Niederschlag. Aus seiner Lösung wird durch Einwirkung des elektrischen Stromes ein blauer, bei Anwendung von höheren Stromdichten ein brauner Niederschlag ausgeschieden (Pennington[31])).

Löslichkeit in Wasser: 1 Teil des Salzes löst sich in 12,5—13 Gewichtsteilen Wasser zwischen 17°—21°. Es verliert alles Wasser bei 100° und

kann in trockenem Zustande ohne Gewichtsverlust bei Rotglühhitze geschmolzen werden. Durch fraktionierte Kristallisation von Lösungen, welche dieses Salz neben $TaF_5 \cdot 2KF$ enthalten, kann das Niob vom Tantal getrennt werden.

Lamellenförmiges Ammoniumfluoxyniobat, $(NH_4)_2 \cdot NbOF_5$, wird wie das vorige Salz dargestellt, ist aber viel löslicher als das Kaliumsalz und mit demselben nicht isomorph, wohl aber mit $2NH_4F \cdot WO_2F_2$. Es bildet rhombische Prismen.

Das entsprechende Natriumsalz konnte in reiner Form nicht erhalten werden; aus den Lösungen scheidet sich aber nach Marignac $NbOF_3 \cdot 2NaF \cdot 2H_2O$ aus, welches stets mit $NbOF_3 \cdot NaF \cdot H_2O$ gemischt ist und von diesem nicht getrennt werden kann.

Zinkfluoxyniobat, $ZnF_2 \cdot NbOF_3 \cdot 2H_2O$ (oder $3H_2O$?), bildet sich auf Zusatz von ZnF_2 zu der Lösung von Nb_2O_5 in Flußsäure und bildet rhombisch-hexagonale, mit denjenigen des Zinkfluostannats und des Zinkfluotitanats isomorphe, Kristalle.

Kupferfluoxyniobat, $CuF_2 \cdot NbOF_3 \cdot 2H_2O$, entsteht in analoger Weise. Monokline, mit denen des Cu-Fluoxywolframats und -Fluotitanats isomorphe, blaue, sehr glänzende Prismen. Es ist sehr leicht in Wasser löslich, zieht Feuchtigkeit an und ist bei 100° beständig (Marignac).

Pentametallfluoxytriniobate, $5Me^IF \cdot 3NbOF_3 \cdot H_2O$, wurden aus der flußsauren Lösung des Nb_2O_5 erhalten, zu welcher weniger als 2 Mol Me^IF für je ein Atom Nb zugefügt wurde:

$3NbOF_3 \cdot 5KF \cdot H_2O$. Scheinbar hexagonale Prismen.

$3NbOF_3 \cdot 5NH_4F \cdot H_2O$, dem Kaliumsalz ähnliche hexagonale Kristalle.

Bei Gegenwart eines noch größeren Überschusses an Nioboxyfluorid aus den Mutterlaugen der vorigen Salze wurden folgende Verbindungen erhalten.

$3NbOF_3 \cdot 4KF \cdot 2H_2O$, schräge Prismen.

$NbOF_3 \cdot NH_4F$, scheinbar rechtwinklige Kristalle. Das dem letzteren ähnliche Natriumsalz $NbOF_3 \cdot NaF \cdot H_2O$ scheidet sich nach Marignac mit dem $2NaF \cdot NbOF_3$ zusammen.

Aus Lösungen, welche einen Überschuß von Metallfluorid enthalten, entstehen dagegen folgende Salze:

$NbOF_3 \cdot 3KF$, würfelförmige, dem regulären System nicht angehörende Kristalle. Aus der Lösung des Salzes in warmem Wasser scheidet sich $NbOF_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$ aus. Es tritt also die Umwandlung $NbOF_3 \cdot 3KF \longrightarrow NbOF_3 \cdot 2KF + KF$ ein. Die Reaktion ist umkehrbar.

$NbOF_3 \cdot 3NH_4F$ entsteht in analoger Weise und bildet würfelförmige, oktaedrische oder würfeloktaedrische Kristalle des regulären Systems, welche mit denjenigen des Triammoniumfluozirkonats $ZrF_4 \cdot 3NH_4F$ isomorph sind. Es bildet sich auch durch Abkühlen einer Lösung des Nb_2O_5-Hydrats in einem Überschuß von NH_4F (Joly).

$NbOF_3 \cdot 3KF \cdot HF$ wurde aus der Lösung von Nb_2O_5 in HF, welche einen Überschuß von HF und KF enthielt, erhalten. Nadelförmige, schöne, monokline Prismen, die mit dem $SnF_4 \cdot 3KF \cdot HF$ isomorph sind.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß weder das freie NbO_2F noch Doppelsalze desselben mit Sicherheit bekannt sind, während Vanadium zahlreiche entsprechende Verbindungen liefert. Beim Niob scheinen $NbOF_3$ und seine komplexen Salze die beständigsten Fluorverbindungen zu sein, während beim Tantal das TaF_5 dieselbe Rolle spielt.

Krüß und Nilson[4]) haben beim Kochen einer Nioboxyfluorkaliumlösung

ein zartes, mikrokristallinisches, weißes Pulver erhalten, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $2KF \cdot 3NbO_2F$ entsprach. Sie glauben, daß ein Anion $(NbO_2F)_3F_2''$ vorliegt, weil die Substanz eine eigentliche Verbindung zu sein scheint. Schließlich wurden von Marignac[39] durch Zusammenschmelzen des Nb_2O_5 mit KF die Verbindungen $2Nb_2O_5 \cdot 3KF \cdot 5H_2O$ und $Nb_2O_5 \cdot KF \cdot 3H_2O$ erhalten.

Niobpentachlorid, $NbCl_5$, kann auf folgende Weise dargestellt werden:

1. Durch Einwirkung von Chlor bei gelindem Erhitzen auf das durch Glühen einer Mischung von Nb_2O_5 und Kohle erhaltene Reduktionsprodukt. Von gleichzeitig entstandenem $NbOCl_3$ wird das $NbCl_5$ durch Glühen abdestilliert (Rose[33]).

2. Durch Erhitzen des kohlenstoffhaltigen Niobs auf 200° im Chlorstrom (Moissan[10]).

3. Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Nb_2O_5 oder durch Erhitzen desselben in zugeschmolzenem Rohr mit CCl_4 (Hall und Smith[19]) oder mit PCl_5 (Pennington[31]).

Es bildet sich auch in kleinen Mengen neben $NbOCl_3$ durch Erhitzen des Nb_2O_5 in CCl_4-Strom (Delafontaine und Linebarger[23]).

Gelbe, nadelförmige Kristalle. Schmelzpunkt = 194°, Siedepunkt = 240,5° (Deville und Troost[34]).

Der Dampf ist gelb und seine Dichte beträgt bei 360° 9,6.

Die Formel $NbCl_5$ verlangt 9,38 (Deville und Troost[35]).

Es sublimiert unzersetzt im CS_2-Dampf und ist in CCl_4 sehr leicht mit gelber, in S_2Cl_2 mit roter Farbe löslich. Es ist auch in Äther, Chloroform und Alkohol löslich. Aus der ätherischen Lösung scheidet Ammoniakgas das Niobnitrid aus; aus der S_2Cl_2-Lösung scheidet Benzol das $NbCl_5$ als gummiartige Masse ab. Durch Eindampfen der alkoholischen Lösung in der Wärme entwickeln sich Dämpfe, die wahrscheinlich Äthylniobat enthalten. Mit Anilin und Pyridin entstehen unlösliche Additionsprodukte (Hall und Smith[19]).

Es stößt an der Luft dicke Dämpfe von HCl aus und wird von Luftfeuchtigkeit schnell zersetzt. Wasser zersetzt es unter Bildung von HCl und Nb_2O_5, welches letztere fast vollständig ungelöst bleibt. Es wird von konz. H_2SO_4 unter HCl-Entwicklung gelöst. Es gibt eine klare Lösung in konzentrierter HCl, durch Verdünnen oder in der Wärme tritt aber Hydrolyse ein und der größte Teil des Niobs fällt aus. Wird aber die Lösung in konzentrierter HCl zuerst gekocht, so erzeugt Wasserzusatz auch in der Siedehitze keinen Niederschlag. Die salzsaure Lösung wird durch Zink unter Blaufärbung reduziert.

Vom Wasserstoff wird $NbCl_5$ in der Glühhitze zu metallischem Niob reduziert. Doppelsalze des $NbCl_5$ sind nicht beschrieben worden, nur Hall und Smith erwähnen, daß in CCl_4-Lösung Doppelchloride erhalten werden können. Durch Zusatz von Piperidin zur alkoholischen $NbCl_5$-Lösung hat C. Renz[57] die Verbindung $NbCl_5(C_5H_{11}N)_6$ gefällt, welche sternförmig gruppierte leicht zersetzliche Nadeln bildet.

Nioboxytrichlorid, $NbOCl_3$ (das Hyponiobchlorid von Rose). Die Anwesenheit von Sauerstoff in dieser Verbindung wurde zuerst von Blomstrand[36] erkannt und von Deville und Troost[21, 37] experimentell nachgewiesen. Es entsteht in trockenem Chlorstrom neben $NbCl_5$ durch Erhitzen des Produkts, das man beim Glühen eines Gemisches von Nb_2O_5 und Kohle

erhält, oder des NbO_2 [21]); sowie durch Einwirkung von CCl_4 auf rotglühendes Nb_2O_5. [23, 19])

Deville und Troost[37]) erhielten $NbOCl_3$ durch Erhitzen von Nb_2O_5 in einem Strom von $NbCl_5$-Dämpfen. Das mit $NbCl_5$ verunreinigte Produkt wird durch wiederholtes Destillieren in einer H_2-Atmosphäre, in welcher $NbCl_5$ viel leichter flüchtig ist[37]), oder durch Sublimieren in einem Chlorstrom, der über glühendes Nb_2O_5 geleitet wird[19]), gereinigt.

Es bildet eine weiße, seidenglänzende, strahlige Masse, die in geschmolzenem Rohr unter Bildung von seidenglänzenden Nadeln sublimiert (Hall und Smith[19])). Es verflüchtigt sich bei etwa 400° ohne zu schmelzen. Seine Dampfdichte beträgt 7,87 bei 440°, 7,89 bei 860°, theoretisch für $NbOCl_3$: 7,47. Es ist also bei diesen Temperaturen nicht zersetzt und besteht aus einfachen Molekeln. Bei hoher Temperatur aber wird $NbOCl_3$ in einer CO_2- oder H_2-Atmosphäre unter Bildung von $NbCl_5$ gespalten. In ersterem Falle entsteht daneben Nb_2O_5, im zweiten Falle niedere Nioboxyde. Durch Wasser wird es, wie das $NbCl_5$, zu Nb_2O_5 und HCl zersetzt. Es ist in konzentrierter H_2SO_4, in Alkalien und in Alkohol löslich (Rose[38])), in konz. HCl dagegen unlöslich. Durch H_2S geht es bei gelinder Hitze in das Oxysulfid über.

F. Weinland u. L. Storz[58]) haben zwei Reihen von Doppelsalzen $NbOCl_3 \cdot M^ICl$ und $NbOCl_3 \cdot 2M^ICl$ durch Zusatz der entsprechenden Chloride zur Lösung von Nb_2O_5 in konz. HCl erhalten. In ähnlicher Weise können diese Verbindungen auch aus $NbOCl_3$ oder $NbCl_5$ dargestellt werden. Sie sind leicht zersetzlich und nur in trockener Luft beständig.

$NbOCl_3 \cdot C_5H_5N \cdot HCl$ grüngelbe Kriställchen oder farblose seidenglänzende Nadeln.

$NbOCl_3 \cdot C_9H_7N \cdot HCl$ grünlichgelbe Säulen oder Nadeln.

$NbOCl_3 \cdot 2CsCl$ und $NbOCl_3 \cdot 2RbCl$ bilden gelbe reguläre Oktaeder.

$NbOCl_3 \cdot 2C_5H_5N \cdot 2HCl \cdot H_2O$. Farblose Prismen.

Niobpentabromid, $NbBr_5$, bildet sich neben $NbOCl_3$, wenn Bromdämpfe über ein glühendes Gemisch von Nb_2O_5 und Kohle mittels eines raschen CO_2-Stromes geführt werden. Fester, purpurroter, flüchtiger Körper (Rose und Weber[33a])). Es wird vom Wasser zu Nb_2O_5 und HBr zersetzt.

Nioboxytribromid, $NbOBr_3$, entsteht gleichzeitig mit der vorigen Verbindung, in größeren Mengen aber nur bei Anwendung einer nicnt zu großen Menge Kohle. Kristallinische, voluminöse, gelbe Substanz, die im Bromdampf flüchtig ist. Beim Verflüchtigen im CO_2-Strom wird es vollständig in Nb_2O_5 umgewandelt.

Es sind auch Halogensalze von $NbOBr_3$ bekannt, welche ähnliche Zusammensetzung und Verhalten wie die oben erwähnten Doppelsalze des $NbOCl_3$ besitzen und in analoger Weise dargestellt wurden[58]):

$NbOBr_3 \cdot C_9H_7N \cdot HBr$ orangerote Säulchen.

$NbOBr_3 \cdot C_5H_5N \cdot HBr$ orangerote Kriställchen.

$NbOBr_3 \cdot 2CsBr$ ziegelrote reguläre Oktaeder.

$NbOBr_3 \cdot 2RbBr$ dunkelrote Oktaeder. Diese Verbindungen sind noch leichter zersetzlich als die entsprechenden $NbOCl_3$-Salze.

Niobjodid. Obwohl NbJ_5 in freier Form nicht bekannt und wahrscheinlich auch nicht existenzfähig ist, gelang es Renz[57]) die Verbindung desselben mit Pyridinjodhydrat $NbJ_5 \cdot (C_5H_5NHJ)_6$ darzustellen. Es scheidet sich in prächtigen, langen, braunen Nadeln aus, wenn die salzsaure-alkoholische Lösung

von $NbCl_5$ und C_5H_5NHCl mit der wäßrig alkoholischen KJ-Lösung gekocht wird.

Niobpentoxyd, Nb_2O_5. Die Darstellungsmethoden des Niobpentoxyds aus den Mineralien wurden schon S. 796 bei der Besprechung der Verarbeitung der Niobtantalmineralien erwähnt. An dieser Stelle seien nur die Reaktionen angegeben, welche zur Gewinnung dieses Anhydrids aus den Niobverbindungen Anwendung finden können.

Die niedern Nioboxyde, die Sulfide, das Carbid, das Nitrid sowie das Metall werden durch Glühen an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre in Nb_2O_5 umgewandelt. Aus Alkaliniobatlösungen wird das wasserhaltige Niobpentoxyd durch Einwirkung der meisten Mineralsäuren, am besten der Schwefelsäure, als weiße, gallertartige Masse niedergeschlagen. Die unlöslichen Niobate werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen, und die Schmelze mit Wasser ausgekocht. Die Niobsäure, welche ungelöst bleibt, wird nun zuerst durch Dekantation, dann auf dem Filter gut gewaschen, um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen. Um ein Durchlaufen durch das Filter zu vermeiden, wird zum Waschwasser NH_4NO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ hinzugefügt. Durch Glühen wird dann das Hydrat in Nb_2O_5 umgewandelt. Niobsäurehydrat wird auch durch Erhitzen von $NbOF_3 \cdot 2KF$ mit H_2SO_4 in einer Platinschale, bis zur vollständigen Austreibung des H_2F_2, und durch Kochen des Rückstands mit Wasser erhalten. Auch in diesem Falle muß der Niederschlag mit Wasser und Ammoniakwasser gewaschen werden, um die Schwefelsäure zu entfernen, worauf die Säure geglüht wird. Das so erhaltene Nb_2O_5 enthält gewöhnlich Spuren von Alkalien. Dies wird vermieden, wenn man das Ammoniumsalz als Ausgangsprodukt nimmt. In diesem Falle kann Nb_2O_5 auch direkt durch Glühen erhalten werden.

Endlich wird reines Nb_2O_5 durch Zersetzung der Haloide und Oxyhaloide mit Wasser dargestellt. Die daher entstehende Säure behält aber einen Teil der Niobsäure in Lösung, welcher durch Ammoniak niedergeschlagen werden kann. Das wasserfreie Niobsäureanhydrid ist ein weißes Pulver, das in der Hitze gelb wird und beim Erkalten wieder die ursprüngliche Farbe annimmt. Beim Glühen der Säure, welche durch Zersetzung des $NbOCl_3$ mit Wasser oder durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure aus der Lösung eines Alkaliniobats niedergeschlagen wird, findet eine Feuerglüherscheinung statt, welche nicht auftritt, wenn die Säure durch Auslaugen der Schmelze mit $KHSO_4$ erhalten wurde (Rose).

Die Dichte des geglühten Anhydrids schwankt zwischen 4,37 und 4,46, wenn die Säure aus der Kaliumbisulfatschmelze erhalten wurde, und zwischen 4,51 und 4,53, wenn das Nb_2O_5 durch Rösten des Ammoniumfluoxyniobats dargestellt wurde.[29a])

Durch starkes Glühen wird es kristallinisch. Durch Glühen einer Schmelze von Niob- und Tantalsäure mit Borsäure erhielt Ebelmen[40]) kleine, prismatische Kristalle des Gemisches von Nb_2O_5 und Ta_2O_5. Auf ähnliche Weise entstanden aus der Lösung dieser Metallsäuren in Borax mikroskopische rhombische Tafeln (Nordenskjöld[41])) oder tesserale Würfel (Knop[42])). Nb_2O_5 bildet dagegen feine, farblose Prismen, wenn es im HCl-Strom bei Rotglut erhitzt wird (S. Claire-Deville). Nach neueren Angaben über die Einwirkung von HCl auf geglühtes Nb_2O_5 soll aber das Produkt von Deville eine chlorhaltige Verbindung gewesen sein (s. u.). Die spezifische Wärme wurde von Krüß und Nilson bei verschiedenen Temperaturen bestimmt.[16])

Temperatur	Spezifische Wärme	Mol. Wärme
100—0°	0,1189—0,1179	31,7
210,5—0°	0,1190—0,1178	31,7
301,5—0°	0,1239—0,1247	33,3
440—0°	0,1346—0,1352	36,1

Stark geglühtes Niobsäureanhydrid ist in Borax, Phosphorsalz, $KHSO_4$ und NH_4HSO_4 bei der Schmelztemperatur löslich, wird aber von den starken Säuren H_2SO_4, HCl und H_2F_2 nicht gelöst. Auch Alkalilaugen sind auf Nb_2O_5 ohne Wirkung, dagegen wird es von geschmolzenen Alkalihydraten und -carbonaten unter Bildung der entsprechenden Alkalisalze angegriffen.

Das geglühte Nb_2O_5 verflüchtigt sich beim Glühen in trockenem HCl-Strom vollständig, und das so entstandene weiße Pulver ist eine Verbindung mit Salzsäure, welcher von Smith und Maaß[22]) die Formel $3H_2O \cdot Nb_2O_4 \cdot HCl$ eines Chlorhydroxylderivats (?), von Hall und Smith[19]) dagegen die Formel $Nb_2O_5 \cdot xHCl$ zugeschrieben wurde. Daß die sehr eigentümliche Formel $3H_2O \cdot Nb_2O_4 \cdot HCl$ unsicher und als wenig wahrscheinlich anzusehen sei, hat auch Larsson[9]) gezeigt. Auch im HBr-Strom entsteht ein Sublimat und gleichzeitig ein rotes Öl. Nb_2O_5 beschleunigt katalytisch die Reaktion $SO_2 + O = SO_3$.

Durch Einwirkung auf rotglühendes Pentoxyd finden folgende Reaktionen statt:

Wasserstoff wirkt reduzierend unter Bildung von NbO_2. Mit Mg entsteht dagegen Nb_2O_3.

Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff geben ein Oxysulfid.

Mit NH_3 bildet sich das Nitrid.

Chlor, Brom und Jod sind wirkungslos. CCl_4 gibt $NbOCl_3$ und in geschmolzenem Rohre schon bei 220° $NbCl_5$.

Niobsäuren. Hydrate des Niobpentoxyds. Nb_2O_5 ist nicht fähig, sich direkt mit Wasser zu verbinden. Wasserhaltige Produkte erhält man, wenn man auf $NbCl_5$ oder $NbOCl_3$ Wasser einwirken läßt. Bei Anwendung von viel Wasser entsteht ein amorphes, weißes, gallertartiges Hydrat, welches sich beim Eintrocknen zu einer hornartigen Masse zusammenzieht; wird dagegen $NbCl_5$ oder $NbOCl_3$ der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, so nimmt das Hydrat eine kristallinische Gestalt an. Hydrate entstehen auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkaliniobate sowie durch Auflösung der Niobsäure-Kaliumbisulfatschmelze. Kaltes Wasser gibt eine klare Lösung der Schmelze, aus welcher aber das Hydrat beim Stehen ausfällt, vollständig ist die Fällung in der Siedehitze. Das aus der $KHSO_4$-Schmelze erhaltene Hydrat enthält aber Schwefelsäure. Charakteristisch für diese Hydrate ist der leichte Übergang in den kolloidalen Zustand.

Die Hydrate sind in Wasser unlöslich, beim Waschen gehen sie aber leicht durch das Filter, wenn das Wasser kein Salz enthält.

Sie werden von Salzsäure gelöst, wahrscheinlich unter Bildung eines Oxychlorids.

Kocht man die Hydrate mit überschüssiger Salzsäure, so geht wenig davon in Lösung, der Rückstand wird aber leicht vom Wasser gelöst und aus der so entstandenen, filtrierten, klaren Lösung kann man durch Dialyse die ganze Salzsäure abtrennen, während kolloidale Niobsäure in Lösung bleibt. Dieses Verhalten stimmt mit dem der Zinnsäure überein. Beim Stehen kann

die Lösung trübe werden, und auf Zusatz von Salzlösungen wird sie zum Gerinnen gebracht (Wöhler[25]), Marignac[29b])). Bei 300° verlieren die Hydrate ihr Wasser (Rose[43])). Die Hydrate werden in der Kälte von Flußsäure gelöst. Birger-Santesson gibt nun zwei Verbindungen an, welche nach ihm chemische Individuen sein sollen.

$3Nb_2O_5 \cdot 4H_2O$ bildet sich, wenn man das Hydrat, welches durch Ammoniak aus der salzsauren Lösung der Niobsäure niedergeschlagen wird, bei 100° trocknet.

$3Nb_2O_5 \cdot 7H_2O$. Der bei 100° getrocknete, weiße Niederschlag, der durch Kochen einer Natriumniobatlösung entsteht, entspricht dieser Zusammensetzung. Wahrscheinlich ist aber diese Verbindung durch Schwefelsäure und Natriumsulfat verunreinigt.

Über die freie Niobsäure liegen keine weiteren Angaben vor.

Eine direkte Untersuchung der Basizität und der Stärke dieser Säure scheint auch nicht möglich zu sein, weil sie, wie schon erwähnt, nur in kolloidalem Zustand löslich ist. Die sauren Eigenschaften der Pentoxydhydrate äußern sich darin, daß sie in Kalilauge löslich sind. Mit Natronlauge geht die Säure nicht in Lösung, sie wird aber in ein Natriumniobat umgewandelt, welches nach der Entfernung des überschüssigen Hydrats in Wasser löslich ist. Auch dieses Verhalten erinnert an dasjenige der β-Zinnsäure, welche in konzentrierter kalter Kalilauge nicht löslich ist, während das entstandene β-zinnsaure Salz in Wasser und in verdünnter Kalilauge löslich ist.

Diese Analogien mit der Zinnsäure, die Löslichkeit der Niobsäure in Flußsäure, Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure, sowie die Entstehung einer schwefelsauren Verbindung des Nb_2O_5 durch Zusammenschmelzen derselben mit $KHSO_4$, spricht dafür, daß das Nb_2O_5 amphoteren Charakter besitzt.

Die Kenntnisse über diese Hydrate sind aber äußerst mangelhaft und lassen noch keine bestimmten Schlüsse zu.

Die Existenz von Verbindungen des Niobpentoxyds mit Metalloxyden in verschiedenen Verhältnissen spricht dafür, daß Nb_2O_5 Anionen mit mehreren Nb-Atomen bilden kann. Die Unlöslichkeit der meisten dieser Salze, die starke Hydrolyse dieser wäßrigen Lösungen und andere Umstände haben bisher die experimentelle Bestimmung der Molekulargröße, der Basizität und der Stärke dieser Säuren und der Zusammensetzung der verschiedenen Niobsäureanionen verhindert. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, daß von Rose[43]) und dann genauer von Joly[18d]) Untersuchungen ausgeführt worden sind, um die Menge der Kohlensäure zu bestimmen, welche in der Hitze aus Na_2CO_3 durch Nb_2O_5 vertrieben wird. Letzterer Forscher fand, daß man beim Schmelzen von 4 Teilen Na_2CO_3 mit einem Teil Nb_2O_5 überm Bunsenbrenner und bei einem Leuchtgasdruck von 41 bezw. 18 mm Wasser zum Stillstand gelangt, wenn der Gewichtsverlust an CO_2 47,6 bezw. 47,38 Proz. beträgt.

Auch wenn ein trockener Luftstrom über die Schmelze geleitet wurde, betrug der Verlust 47,29 Proz., während er im Kohlensäurestrom auf 42,21 sank. Bei der untersuchten Temperatur und bei dem niedrigen CO_2-Partialdruck entsprach also der stöchiometrische Verlauf der Reaktion

$$Nb_2O_5 + 10Na_2CO_3 \rightleftarrows (10-n)Na_2O \cdot Nb_2O_5 + nNa_2CO_3 + (10-n)CO_2$$

annähernd der Bildung von $3Na_2O \cdot Nb_2O_5$, welches einen CO_2-Verlust von

49,26 Proz. verlangt. Unter diesen Bedingungen verhält sich die Niobsäure als dreibasisch.

Ähnliche Versuche von Ruß[44]) über die beim Zusammenschmelzen von Nb_2O_5 und K_2CO_3 ausgetriebene CO_2-Menge zeigten, daß das eintretende Gleichgewicht im Schmelzrückstande durch das Vorhandensein von $2Nb_2O_5 \cdot 5K_2O$ charakterisiert ist, wenn das mol. Verhältnis $Nb_2O_5 : K_2CO_3$ der Mischung größer als 1 : 2 ist.

Die Niobsäure zeigt auch Neigung, mit anderen Säuren komplexe Anionen zu bilden (s. S. 831).

Niobate. Die Verbindungen der Niobsäure mit Basen werden gewöhnlich durch Zusammenschmelzen der Niobsäure mit den entsprechenden Oxyden, Hydraten, Carbonaten oder anderen Salzen des betreffenden Metalls hergestellt; seltener durch Umsetzung der gelösten Alkaliniobate mit Metallsalzen. Die Alkaliniobate entstehen außerdem durch Einwirkung von Alkalilaugen auf Niobsäurehydrate oder aus den Lösungen der Oxyfluoride auf Zusatz von Alkalihydraten oder Carbonaten.

Die so dargestellten Salze enthalten die Base und die Säure in verschiedenen Verhältnissen, deren Wert $Me_2O : Nb_2O_5$ zwischen 4 und 0,25 wechseln kann. Zurzeit ist nur auf Grund dieses Verhältnisses eine Klassifikation der Niobate möglich. Diese Salze sind so wenig untersucht worden, daß weder die Molekulargröße noch der Typus der vorhandenen Anionen bestimmt ist. Die bekannten Niobate aus bestimmten Niobsäuren ableiten zu wollen, wie in einigen Handbüchern versucht wurde, erscheint deshalb nicht in allen Fällen gerechtfertigt.

In vielen Fällen, besonders wenn die Salze wasserhaltig sind, sind die vorgeschlagenen Konstitutionsformeln mehr als zweifelhaft. Daß z. B. das Salz $3K_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 13H_2O$ sich von einer Tetraniobsäure ableitet und die Forme' $K_6(Nb_4O_{13}) \cdot 13H_2O$ besitzt, kann man absolut nicht ohne weiteres annehmen, denn es kann hier ebensogut ein saures Salz: $K_6H_2Nb_4O_{14} \cdot 12H_2O$ oder $K_3HNb_2O_7 \cdot 6H_2O$ vorliegen.

Andererseits ist z. B. die für das Salz $2Na_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 18H_2O$ vorgeschlagene Formel $Na_4H_4Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ nicht einmal durch den kleinsten Versuch wahrscheinlich gemacht. Außerdem lassen die Darstellungsmethoden in manchen Fällen vermuten, daß die als chemische Individuen betrachteten Niobate aus Mischungen bestehen. Eine neuerdings von Bedford[46]) ausgeführte Revisionsarbeit scheint diese Zweifel zu bestärken.

Es gibt aber einige Typen von Niobaten, wie die Orthoniobate Me^INbO_3, die Pyroniobate $Me^I_4Nb_2O_7$ und die Hexaniobate $Me^I_8Nb_6O_{19}$, welche ihre Analoga in den Vanadaten und Tantalaten finden und deren Individualität sehr wahrscheinlich ist. Die kristallisierten, wasserfreien Salze z. B., welche von Larsson[9]) durch Zusammenschmelzen der amorphen Niobate von Mg, Ca, Cu, Zn, Cd, Co und Y mit den entsprechenden Chloriden oder mit Borsäure im Porzellanofen dargestellt wurden, sind als bestimmte Verbindungen anzusehen.

Unter den Niobaten sind nur die Alkalisalze löslich, doch sind auch manche von ihnen unlöslich. Diese Erscheinung sowie die Nichtexistenz von Ammoniumniobaten soll auf die Schwäche der Niobsäureanionen zurückgeführt werden. Dafür spricht auch das Verhalten der Alkaliniobatlösungen, aus welchen durch stärkere Säuren (H_2SO_4, HCl, HNO_3) Niobsäure, durch

schwache Säuren, wie CO_2, niobsaure Salze niedergeschlagen werden. Arsenige, Arsen-, Oxal-, Wein-, Zitronen- und Apfelsäure rufen keinen Niederschlag in Lösungen von Alkaliniobaten hervor. Dies soll auf der Bildung von komplexen Anionen beruhen. Phosphor-, Cyan- und Essigsäure liefern Niederschläge mit konzentrierten Niobatlösungen.

Bemerkenswert ist die Fällung, die auf Zusatz von neutralen Salzen, wie KCl, $(NH_4)_2SO_4$ und besonders von Natriumsalzen, in Alkaliniobatlösungen erzeugt wird. Leider sind die entstehenden Produkte nicht näher untersucht worden. Nach Rose besteht der Niederschlag, der in den Natriumniobatlösungen von Ammoniumsalzen gebildet wird, aus einem Natriumammoniumniobat. Charakteristisch für die mit HCl angesäuerten Niobatlösungen ist die orangerote Fällung beim Zusatz von Gallussäure oder Galläpfeltinktur (Unterschied von Tantalaten). Kaliumferrocyanid gibt bei Gegenwart von HCl einen tiefbraunen Niederschlag. Alkaliniobatlösungen werden von den Schwermetallsalzen gefällt. Die Einwirkung des Zinks auf mit HCl angesäuerte Niobatlösungen wurde schon oben erwähnt. Die festen, nicht geglühten Niobate werden durch kochende konz. Schwefelsäure gelöst; die Niobsäure wird aus den Lösungen gefällt, wenn man mit Wasser verdünnt und kocht. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Salze wurden von Rose[24, 43]), Marignac[29a]), Joly[47]) und Larsson[9]) ausgeführt.

Im folgenden werden auch einige Niobate angegeben, deren Existenz zweifelhaft ist, und welche einer neuen, eingehenderen Untersuchung bedürfen.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 4:1$. Zu diesem Typus, in welchem die Anzahl der an ein Nb_2O_5 gebundenen Metalloxydmoleküle die höchste ist, gehört nur ein Magnesiumsalz.

$4MgO \cdot Nb_2O_5$ wurde zuerst von Joly[47]), durch Erhitzen einer Mischung von Nb_2O_5 und $MgCl_2$ auf Weißglut, dargestellt. Ein Salz von derselben Zusammensetzung wurde später von A. Larsson[9]) erhalten, indem er das amorphe Magnesiumniobat, welches durch $MgCl_2$ aus einer Kaliumniobatlösung gefällt wurde, mit $MgCl_2$ schmolz. Nach der Entfernung des überschüssigen MgO mit HCl erhielt Larsson ein kristallinisches, weißes Pulver, welches aus Täfelchen oder Prismen des hexagonalen Systems bestand. Nach Joly bildet dagegen das Salz hexagonale, durchsichtige, farblose oder schwach gelb gefärbte Tafeln, welche bis 4—5 mm Durchmesser besitzen, und einen glimmerähnlichen Glanz zeigen. Sp. G. 4,37. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigte sich das schwarze Kreuz der einachsigen Kristalle.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 3:1$ Orthoniobate, $Me^I_3NbO_4$.

$3Na_2O \cdot Nb_2O_5$ (?) Wie schon S. 824 erwähnt wurde, fand Joly[18]) im Einklange mit Rose[43]), daß die Menge von CO_2, welche ausgetrieben wird, wenn ein Überschuß von Na_2CO_3 mit Nb_2O_5 geschmolzen wird, annähernd der Bildung dieses Salzes entspricht. Aus einem solchen Salz scheint durch Wasser Metaniobat gebildet zu werden.

$3MgO \cdot Nb_2O_5$ entsteht neben $4MgO \cdot Nb_2O_5$ und bildet kleine, flache, farblose und durchsichtige Prismen (Joly[47])), Larsson[9]) konnte aber das Salz nicht erhalten.

$Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$, entsteht durch Schmelzen einer Mischung von $Nb_2O_5 \cdot Y_2Cl_6$ in KCl bei Weißglut (Joly[47])), oder durch Zusammenschmelzen des durch Yttriumchlorid aus der Kaliumniobatlösung gefällten Yttriumniobats mit wasser-

freiem Yttriumchlorid. Spez. Gew. 5,52 bei 14—18° (A. Larsson[9]). Beim Auskochen der Schmelze mit HCl bleibt das Salz als kristallinisches Pulver zurück (Larsson). Nach Joly bildet es ein weißes Pulver, das aus kleinen, doppelbrechenden Oktaedern besteht.

$Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ scheint ein Bestandteil des Fergusonits von Grönland zu sein, welcher nach Rammelsberg[48]) als eine isomorphe Mischung dieses Salzes mit der entsprechenden Tantalverbindung zu betrachten ist.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 2:1$, Pyroniobate, $Me^I_4Nb_2O_7$.

$2K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 11H_2O$ scheidet sich als unlösliches Pulver aus, wenn die Schmelze von $K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$ mit einem Überschuß von K_2CO_3 durch Wasser ausgelaugt wird (Birger-Santesson[30])).

$2CaO \cdot Nb_2O_5$ entsteht durch starkes Glühen von Nb_2O_5 (Joly[47])) oder des Calciumniobats, das durch Einwirkung von $CaCl_2$ auf Kaliumniobatlösung erhalten wird (Larsson[9])), mit $CaCl_2$ und bleibt beim Auslaugen der Schmelze zurück. Kleine, glänzende, farblose Prismen (Joly). Kristallnadeln (Larsson). Dieses Salz scheint im Pyrochlor mit NaF und manchmal mit anderen Bestandteilen enthalten zu sein.

$2MgO \cdot Nb_2O_5$ wurde von Joly[18]) in kleinen, stahlgrauen, glänzenden Prismen bei der Darstellung von $4MgO \cdot Nb_2O_5$ erhalten.

$2Y_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5$ (?). Lange Prismen, welche bei der Darstellung des $Y_2O_3 \cdot Nb_2O_5$ erhalten wurden (Joly[47])).

$2Fe_2O_3 \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 8H_2O$. Braunes Umsetzungsprodukt der Lösung des $Na_2O \cdot Nb_2O_5$ mit $FeCl_3$ (Rose).

Nach Rammelsberg sind Pyroniobate in vielen Mineralien, wie Pyrochlor, Yttrotantalit und Samarskit vorhanden.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 3:2$.

$3K_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 13H_2O$ scheidet sich in rhombischen, rasch verwitternden Pyramiden durch Verdampfen der mit KOH versetzten Lösung von $4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$ aus (Marignac). Nach Rose soll auch ein Natriumsalz $3Na_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 24H_2O$ existieren.[52]) Bedford[46]) hat aber diese Angabe nicht bestätigen können.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 4:3$, $Me^I_8Nb_6O_{19}$, Hexaniobate.

$4K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 16H_2O$ wurde von Marignac[29a]) durch Abdampfen (im Vakuum) der wäßrigen Lösung einer Schmelze von Nb_2O_5 mit 2—3 T. K_2CO_3 erhalten. Es bildet große, glänzende, monokline Prismen, die kristallographisch untersucht wurden und mit dem Kaliumpertantalat isomorph sind. Diese Kristalle verwittern an der Luft und bei 100° verlieren sie 12 Mol H_2O und schmelzen dann teilweise in ihrem Kristallwasser. Bei Rotglut wird das Salz gelb, kann aber nicht schmelzen. Das erhitzte Salz ist dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich. Aus der wäßrigen Lösung wird durch CO_2 ein saures Salz niedergeschlagen. In der Lösung ist das Salz wahrscheinlich zersetzt, da es nicht umkristallisiert werden kann, an seiner Stelle scheiden sich beim Verdunsten Kristalle von $7Nb_2O_5 \cdot 8K_2O \cdot 32H_2O$ (!) aus.

$3K_2O \cdot Na_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 9H_2O$ (!) bildet sich als weißer, pulvriger Niederschlag, wenn die Lösung eines Kaliumniobats mit NaOH-haltigem KOH versetzt wird (Marignac[29a])).

Als saures Kaliumhexaniobat wurde außerdem das weiter unten beschriebene $K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$ betrachtet, welchem die Formel $K_2H_6Nb_6O_{19} \cdot 2H_2O$ zugeschrieben wurde; zu dieser Annahme liegt jedoch kein Grund vor.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 7 : 6$.

$7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$. Durch dieselbe Methode, nach welcher Hermann das Salz $3Na_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 21H_2O$ dargestellt hat, erhielt Bedford[46]) dieses Salz. Zu demselben Resultat gelangte Bedford auch bei der Wiederholung der Versuche von Rose[24, 49]), nach welchem durch Schmelzen von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 und Auslaugen mit Wasser die Salze $Na_2O \cdot Nb_2O_5 . 6H_2O$ und $3Na_2O \cdot 2Nb_2O_5 \cdot 24H_2O$ entstehen sollen. Nach Bedford bildet sich dabei $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5$ mit $36H_2O$ und er kommt deshalb zu dem Schluß, daß das $7Na_2O \cdot 6Nb_2O_5$ das einzige existierende Natriumniobat ist. Diese Annahme scheint aber nicht vollständig gerechtfertigt zu sein, weil die Existenz des Natriummetaniobats $Na(NbO_3)$ durch die Versuche von Joly und von Birger-Santesson bewiesen wurde. Das Bedfordsche Salz ist sehr beständig, in Wasser vollständig löslich. Auch in der wäßrigen Lösung scheint das Salz nicht zersetzt zu sein, weil durch Umsetzung mit den entsprechenden Metallsalzen die folgenden Verbindungen von entsprechender Zusammensetzung erhalten werden:

$7BaO \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 18H_2O$. Weißer, dicker Niederschlag.

$7Ag_2O \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$.

$7ZnO \cdot 6Nb_2O_5 \cdot 25H_2O$.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 8 : 7$.

$8K_2O \cdot 7Nb_2O_5 \cdot 32H_2O$. Quadratische Oktaeder, die sich aus der Lösung von $K_8Nb_6O_{19}$ durch langsames Verdampfen ausscheiden (Marignac[29a])).

$8Na_2O \cdot 7Nb_2O_5$ (?). Rose hat diese Formel dem Salze zugeschrieben, welches aus der warmen Lösung des schwerlöslichen Rückstands einer Schmelze von Nb_2O_5 mit NaOH auf NaOH-Zusatz oder beim Erkalten entsteht und welches nach Blomstrand und Hermann[20]) die Zusammensetzung $6Na_2O \cdot 5Nb_2O_5$ besitzt. Daß solche Substanzen aus Gemischen bestehen, scheint wohl möglich zu sein.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 1 : 1$, $Me^I(NbO_3)$, Metaniobate.

Zu dieser Klasse von Verbindungen gehört eine große Anzahl der am besten charakterisierten Niobate. Eine allgemeine Methode für die Darstellung der Erdalkali- und Schwermetallmetaniobate wurde von A. Larsson[9]) angegeben. Die amorphen Metallniobate, welche auf Zusatz der entsprechenden löslichen Metallsalze zu Kaliumniobatlösungen ausfallen, werden in einem Porzellanofen 36 Stunden lang mit Borsäure geschmolzen. Durch Auskochen der Schmelze mit salzsäurehaltigem Wasser bleiben die Metaniobate in kristallinischer Form ungelöst zurück. Die auf diese Weise erhaltenen Niobate sind in verdünnten kalten oder kochenden Säuren unlöslich. Sie werden aber von kochendem H_2SO_4 sowie von H_2F_2, mit verdünntem H_2SO_4 vermischt, zersetzt. Die Alkalimetaniobate wurden auch als unlösliche Rückstände beim Auslaugen der Schmelze von Nb_2O_5 mit den entsprechenden Carbonaten erhalten. Sie entstehen aber auch auf andere Weise.

$Na(NbO_3) \cdot 3H_2O$. Dieses zuerst von Rose[51]) dargestellte Salz wird als unlöslicher Rückstand, sei es bei der Behandlung der Schmelze von Nb_2O_5 und Na_2CO_3 mit wenig kaltem Wasser (Joly[18b])) oder durch Kochen der Niobsäure mit Natronlauge (Birger-Santesson[30])), erhalten. Aus der Lösung dieser Rückstände in heißem Wasser kristallisiert das Salz in kleinen, glänzenden, prismatischen Kristallen, welche wahrscheinlich dem rhombischen System angehören. Es ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich.

Nach Rose wird 1 T. dieses Salzes von 200 T. Wasser bei 14° und von 75 T. Wasser bei 100° gelöst. Es ist in NaOH und in Na_2CO_3-Lösung unlöslich, was durch den Einfluß der Na˙-Ionen oder der OH′-Ionen (auf das hydrolytisch gespaltene Salz) leicht erklärlich ist. Die wäßrige Lösung wird beim Liegen an der Luft trübe, wahrscheinlich infolge der Einwirkung von CO_2, welches aus der Lösung das Salz $Na_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot H_2O$ niederschlägt. Die NbO_3'-Ionen sind also gegen Wasserstoffionen äußerst empfindlich, indem sie kondensierte Anionen bilden: $8NbO_3' + 6H^{\cdot} = (Nb_8O_{21})'' + 3H_2O$ bilden.

Das wasserfreie $NaNbO_3$ wurde in regulären Würfeln, welche in H_2O und Säuren unlöslich waren, durch Zusammenschmelzen von $Nb_2O_5 \cdot Na_2CO_3$ und NaF erhalten (Holmquist[50]).

$KNbO_3$ entsteht in schönen, rechtwinkligen Tafeln des regulären Systems durch Schmelzen einer Mischung von 1 Mol K_2CO_3 und 1 Mol Nb_2O_5, welches vorher in CaF_2 geschmolzen war. Von der so gebildeten Masse werden die Kristalle durch Behandlung mit verdünnter, kochender H_2SO_4 getrennt, von der das Salz nicht angegriffen wird (Joly[18b]).

$Mg(NbO_3)_2$ wurde in wasserfreiem Zustande von Larsson[9]) nach der S. 826 angegebenen Methode erhalten. Kurze, prismatische Kristalle oder tafelförmige Kristallfragmente. Die Doppelbrechung ist größer als bei dem entsprechenden Calciumsalz. Dispersion $\rho < \nu$. Spez. Gew. 5,01 (bei 14—18°). Dasselbe Salz mit 4 Mol Wasser soll nach Rose zurückbleiben, wenn man das Produkt der Umsetzung von Natriummetaniobat mit einem Magnesiumsalz bei 100° trocknet.

$Ca(NbO_3)_2$ bildet sich durch Schmelzen einer Mischung von 7 T. Nb_2O_5, 2 T. CaF_2 in einem Überschuß von KF (Joly[47]) oder nach der allgemeinen Methode von Larsson.[9]) Nadelförmige, wahrscheinlich rhombische, optisch zweiacnsige Kristalle. Hohes Relief und starke Doppelbrechung. Spez. Gew. 4,12 (14—18°) (Larsson).

Von Holmquist[50]) wurden durch Schmelzen von Kalk, Nb_2O_5 und NaF farblose Oktaeder vom sp. G. 4,196—4,341 und Brechungsindex für Na-Licht 2,148—2,150 erhalten, welche dem natürlichen Pyrochlor ähnlich sind und die Formel $NaCaNb_2O_6F$ (eines Doppelsalzes von $CaNb_2O_6$ mit NaF) besitzen.

$Zn(NbO_3)_2$. Das von Larsson[9]) dargestellte Salz bildet braune Kristallaggregate, deren Farbe und Glanz der Zinkblende ähnelt. Sie besitzen zwei Spaltflächen und nach der Auslöschung scheinen sie dem rhombischen System zu gehören. Spez. Gew. 5,69.

$Cd(NbO_3)_2$ bildet ein gelbbraunes, kristallinisches Pulver, das aus kleinen, flächenreichen Kristallen besteht, deren kleinste optische Elastizität der Längsrichtung parallel ist. Spez. Gew. 5,93 (Larsson[9])).

$Co(NbO_3)_2$. Schönes, dunkelblaues, kristallinisches Pulver, welches aus kleinen Kristallen mit Prisma und Endflächen besteht. Auslöschung und Richtung der kleinsten optischen Elastizität der Prismazone parallel. Schwache Doppelbrechung. Spez. Gew. 5,56 (Larsson[9])).

$Mn(NbO_3)_2$ wurde von Joly[47]) durch Erhitzen auf Weißglut dargestellt, einer Mischung von Nb_2O_5, MnF_2 und KCl. Rosafarbige, durchsichtige, rhombische Prismen, bisweilen trübe Tafeln. Spez. Gew. 4,94. Dieses Salz ist ein Bestandteil des Niobits, welches aus Mangano-Ferro-Niobtantalaten $(xMnO + [1-x]FeO)\ (yNb_2O_5 + [1-y]Ta_2O_5)$ besteht. Auf ähnliche Weise

hat Joly stahlschwarze Prismen von Eisenniobat erhalten, welche aber nicht gereinigt werden konnten. Er hat außerdem durch Zusammenschmelzen von $Nb_2O_5 \cdot FeF_2$ und MnF_2 glänzende, dem Niobit von Grönland ähnliche Kristalle dargestellt, deren spez. Gew. 5,24 war. Nach der Analyse erscheint diese Substanz eine isomorphe Mischung von der Zusammensetzung $(^2/_3 FeO \cdot {}^1/_3 MnO)Nb_2O_5$ zu sein, welche derjenigen des Niobits von Limoges sehr nahe kommt.

$Cu(NbO_3)_2$ wurde nach der Larssonschen Methode dargestellt und bildet schwarze Kristallaggregate mit glänzenden Ebenen. Spez. Gew. 5,60. Die gallertartige, hellgrüne Substanz, die auf Zusatz eines Kupfersalzes aus der $NaNbO_3$-Lösung niedergeschlagen wird, soll ebenfalls ein Metavanadat von der Formel $CuO \cdot Nb_2O_5 \cdot 2H_2O$ sein (Rose).

$Hg_2(NbO_3)_2 \cdot 3H_2O$ entsteht nach Rose in analoger Weise wie das wasserhaltige Cu-Salz. Hellgelber Niederschlag, der grünlich wird und bei 100° eine rote Farbe annimmt.

$Ag(NbO_3) \cdot 2H_2O$ wurde wie das Vorige dargestellt. Hellgelber, braun werdender, bei 100° schwarzer Niederschlag.

$Y_2(NbO_3)_6$. Dieses nach der Methode von Larsson[9]) erhaltene Salz bildet ein kristallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver. Die Auslöschung und die Richtung der kleinsten optischen Elastizität sind parallel der Längsrichtung. Spez. Gew. 4,83 bei 14—18°.

Als Derivate der Metaniobsäure wurden auch folgende eigentümliche Substanzen betrachtet, welche von Hofmann und Kohlschütter[51]) durch Digerieren des $K_8Nb_6O_{19} \cdot 16H_2O$ mit starkem Ammoniakwasser und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten wurden:

$NbO_6N_3H_{10} = NbO_3H(NH_2OH)_3$. Weißer, pulvriger, in Wasser kaum löslicher Körper. Bei gewöhnlicher Temperatur wird er langsam von Wasser zersetzt und explodiert beim Erhitzen im Rohr. Unter ähnlichen Bedingungen entstand auch die Verbindung $Nb_2O_{12}N_5H_{17}$. Ähnliche Hydroxylaminverbindungen der Vanadin-, Phosphor-, Wolfram- usw. Säuren wurden ebenfalls erhalten.

Die Individualität der folgenden Niobate, in welchen das Verhältnis $Me^I_2O : Nb_2O_5 < 1$ ist, bedarf in den meisten Fällen noch des Beweises. Larsson selbst meint, daß die von ihm dargestellten, in folgendem beschrie- Mn-, Th- und Zn-Niobate zu kompliziert sind, als daß man sie ohne weitere Untersuchungen als chemische Individuen betrachten könnte.

Auch über die Einheitlichkeit von anderen auf nassem Wege dargestellten Niobaten können Zweifel erhoben werden; sie können aus Mischungen von Niobsäure mit niobsäureärmeren Verbindungen bestehen.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 4 : 5$.

$4Na_2O \cdot 5Nb_2O_5 \cdot 40H_2O$. Durch Verdampfen der Lösungen der Schmelze von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 wurde neben anderen unbestimmten kristallinischen Produkten am häufigsten diese Verbindung erhalten, welche bei 100° 25,7 bis 26,4 beim Glühen noch 5,86 Proz. Wasser verliert (Rose[51])).

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 3 : 4$.

$3K_2O \cdot 4Nb_2O_5$. Dünne, durchsichtige, perlmutterglänzende Blättchen, welche beim Auslaugen der Schmelze von Nb_2O_5 mit 2 T. K_2SO_4 ungelöst bleiben (Joly[18d])).

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 2 : 3$.

$2Na_2O \cdot 3Nb_2O_5$. Amorpher, in siedendem Wasser unlöslicher Rückstand der Schmelze von Nb_2O_5 mit Na_2CO_3 (Birger-Santesson[30])).

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 5 : 8$.

$5ThO_2 \cdot 16Nb_2O_5$ wurde von Larsson[9]) nach seiner erwähnten Methode zur Darstellung der Metaniobate erhalten. Es bildet teils ein Kristallaggregat, teils ein kristallinisches Pulver, das aus prismatischen Nadeln besteht. Die Kristalle zeigen starke Licht- und Doppelbrechung. Die Längsrichtung der Nadeln ist die Richtung der kleinsten optischen Elastizität. Spez. Gew. 5,21 bei 14—18°.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 3 : 5$.

$3MnO \cdot 5Nb_2O_5$ wurde von Larsson[9]) in ähnlicher Weise wie das vorige Salz dargestellt. Schmutziggelbes, kristallinisches Pulver, das aus prismatischen Stäbchen und aus größeren gestreiften Tafeln besteht. Auslöschung parallel der Längsrichtung. Spez. Gew. 4,97 bei 14—18°.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 1 : 2$.

$2K_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 11H_2O$. Kristallinischer Rückstand der Auslaugung der Schmelze von gleicher Mol Nb_2O_5 und K_2CO_3 (Birger-Santesson[30])).

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 2 : 5$.

$ZrO_2 \cdot 5Nb_2O_5$ wurde, wie das Thorniobat, von Larsson dargestellt. Kristallinisches, aus trüben, feingerieften, stäbchenförmigen, querabgeschnittenen Nadeln bestehendes Pulver. Die Längsrichtung ist die Richtung der kleinsten optischen Elastizität. Die einheitliche Auslöschung ist parallel der Diagonale der viereckigen rechtwinkligen Tafeln. Spez. Gew. 5,14 bei 14—18°.

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 1 : 3$.

$K_2O \cdot 3Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$. Pulvriger, fast vollständig in Wasser unlöslicher Niederschlag, der durch Kochen einer Kaliumfluoxyniobatlösung mit $KHCO_3$ gebildet wird (Marignac).

$Me^I_2O : Nb_2O_5 = 1 : 4$.

$Na_2O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$ wird von CO_2 als voluminöser, gallertartiger Niederschlag aus den Lösungen von $NaNbO_3$ gefällt (Rose).

$(\frac{5}{6}(NH_4)_2\ \frac{1}{6}Na_2)O \cdot 4Nb_2O_5 \cdot 5H_2O$ (?). Diese Formel soll nach Rose dem voluminösen Niederschlag zukommen, welcher sich auf Zusatz von Ammoniumsalzen zu den Natriumniobatlösungen nach einiger Zeit abscheidet.

Von Larsson wurden nach seiner Methode noch in unreiner Form die Niobate von Ba, Sr, Be, Ce, Ni und La erhalten. Es ist ihm aber nicht gelungen, reine chemische Individuen darzustellen.

Komplexe Verbindungen der Niobsäure mit anderen Säuren. Die Existenz von zahlreichen komplexen Molybdän- und Vanadinsäuren läßt schon voraussehen, daß auch der Niobsäure die Eigenschaft, ähnliche Verbindungen einzugehen, zukommen wird. Dafür sprechen ferner folgende Tatsachen:

Die Bildung eines phosphor- und niobsäurehaltigen Niederschlags durch Einwirkung von Natriumphosphat auf Lösungen von $NbOCl_3$. Die Entstehung einer gelben Verbindung aus denselben mit Kaliumchromat versetzten Lösungen (Blomstrand[12])). Die oft beobachtete Beeinflussung der Löslichkeit von Niobsäureverbindungen durch Anwesenheit von Titansäure, sowie das Verhalten der Niobatlösungen gegen Zitronen-, Wein-, Apfel- und Arsensäure, welche im Gegensatz zu den anderen Säuren weder Niobsäure noch saure Niobate niederschlagen. Smith, Hall, Pennington und Balke[45]) haben auch Verbindungen der Niob- mit der Wolframsäure erhalten. Der Beweis

für die Existenz solcher komplexen Verbindungen wurde aber durch die Darstellung von nioboxalsauren Salzen erbracht.

Nioboxalsäure. Wie seine Atomanaloga Zr, Mo und V in ihren höchsten Oxydationsstufen, so ist auch das Niob befähigt, komplexe Oxalate zu bilden. Diese Eigenschaft des Niobs kommt ganz allgemein jenen Metalloxyden zu, welche entweder schwache Basen oder schwache Säuren sind und deren Elemente in den Minimis der Lothar Meyerschen Kurve, bezw. unmittelbar vor oder nach derselben liegen. Ein Anzeichen für die Existenz dieser Verbindungen findet man in der schon von Berzelius[56]) erwähnten Tatsache, daß die Tantalsäure (eigentlich die Mischung von Niob- und Tantalsäure) in KHC_2O_4 löslich ist, sowie in der Nichtfällbarkeit der Niobatlösungen durch Oxalsäure.

In freier Form wurden aber diese Verbindungen erst von Ruß[44]) dargestellt. Sie müssen jedenfalls als komplexe Salze betrachtet werden, in welchen das Niob als Bestandteil des Anions zugleich mit den Oxalsäureanionen vorkommt.

Nioboxalate des Typus $Nb_2O_5 \cdot 6C_2O_3 \cdot 3Me_2^IO \cdot xH_2O$ (Ruß[44])). Zur Darstellung dieser Salze wird 1 T. Nb_2O_5 mit 3 T. des Metallcarbonats im Platintiegel geschmolzen und die wäßrige Lösung der Schmelze oder die mit Wasser angerührte Schmelze in eine heiße Oxalsäurelösung eingetragen. Aus der so erhaltenen Lösung wird das komplexe Salz durch rasches Abkühlen nach dem Einengen oder auf Zusatz von Aceton oder Alkohol ausgeschieden. Bei der Darstellung des Ammonsalzes wurde dagegen das Niobsäurehydrat in einer Lösung von 3 Mol Ammonbioxalat gelöst. Um die Hydrolyse zurückzudrängen, wurde die Kristallisation bei Gegenwart eines Überschusses von Ammonbioxalat ausgeführt.

$Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$. Große kugelförmige Kristalle. Das Salz scheidet sich auch kristallinisch und unverändert aus den mit Aceton versetzten und eingeengten Lösung aus. Es verliert 2 Mol Wasser, größtenteils neben Schwefelsäure, vollständig bei 100—110°; die letzten zwei Mol erst bei 150°, bei welcher Temperatur die Zersetzung beginnt. Durch Einwirkung von Chlor bei 100°—150° entsteht quantitativ $Nb_2O_5 + 6KCl$. Dasselbe Umwandlungsprodukt bildet sich durch Glühen des Salzes im HCl-Strom. CCl_4 wirkt auf das rotglühende Salz wie auf Nb_2O_5 ein. CS_2 gibt in der Hitze ein Produkt, das annähernd der Formel $Nb_4S_7O_3 \cdot K_{12}S_{12}$ entspricht.

$Nb_2O_5 \cdot 3Na_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 8H_2O$ bildet nadelförmige und dem Kaliumsalze ähnliche Kristalle. Es kann unverändert mit Aceton aus seiner Lösung gefällt werden.

$Nb_2O_5 \cdot 3(NH_4)_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 3H_2O$. Schöne, glänzende Kristalle, die beim Auflösen in Wasser Niobsäure abspalten. Dieses Verhalten des Ammonsalzes zeigt, daß die Komplexbeständigkeit nicht sehr groß ist.

$Nb_2O_5 \cdot 3Rb_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$ wird am besten durch Alkohol aus seinen Lösungen gefällt. Kleine, nadelförmige Kristalle. Es bildet leicht übersättigte Lösungen und kann umkristallisiert werden.

Das Verhalten der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes läßt erkennen, daß in diesen Substanzen wahrscheinlich das Anion einer komplexen Oxaloniobsäure vorliegt:

Durch Einwirkung von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ion entsteht ein dichtflockiger Niederschlag, der an den Wänden des Reagenzglases kristallinisch wird. Die so entstandenen

Kristalle bestehen aus dem weiter unten beschriebenen Salze $Nb_2O_5 \cdot 5BaO \cdot 10C_2O_3 \cdot 2H_2O$; es muß folglich eine Abspaltung von Niobsäure stattgefunden haben. Ca¨- und Sr¨-Ionen erzeugen dichte, weiße, kristallinische Niederschläge, die in kältem und in heißem Wasser unlöslich sind und Niob- und Oxalsäure enthalten. Sie sind in warmer Salzsäure vollständig, in Oxalsäure teilweise, auf Zusatz von H_2SO_4 vollständig löslich. Mit Fe¨·-Ionen entsteht eine anfangs hell-, dann eigelb aussehende Fällung. Mn¨-, Zn¨-Ionen geben keine, Cu¨-Ionen eine blaßblaue Fällung. $UO_2(NO_3)_2$ gibt einen kristallinischen, gelbgefärbten Niederschlag. Ag·-, Hg¨-, Pb¨-Salze erzeugen weiße Fällungen. Hg¨ gibt keine Fällung. Der bedeutendste Unterschied zwischen dem Verhalten der Oxalsäure und der Nioboxalsäure tritt bei den Reaktionen mit Ba, Fe¨ und UO_2 zutage, und deutet mit Sicherheit auf die Anwesenheit von komplexen Anionen hin. Um die Anwesenheit und die Beständigkeit von komplexen Anionen und zugleich die Basizität der entsprechenden Säure bestimmen zu können, wurden von Ruß Leitfähigkeitsmessungen an den Lösungen der erwähnten Salze ausgeführt, und die Resultate mit denjenigen, welche unter denselben Bedingungen bei den entsprechenden Bioxalaten erhalten wurden, verglichen. Erwähnenswert ist, daß man die Leitfähigkeitsbestimmung der Nioboxalate, wie diejenige der Oxalate, wegen Zersetzung der Oxalsäure mtt platinierten Elektroden, die stets katalytisch wirken, nicht ausführen kann.

In folgender Tabelle seien nur die Werte angegeben, welche bei Anwendung von blanken Platinelektroden mit Ostwalds Gefäß (b) und mit Arrhenius' Gefäß (B) erhalten worden sind.

V (liter)		16	32	64	128	256	512	1024	2048	$\Delta = \Lambda_{1024} - \Lambda_{32}$
		t = 25°								
Ammonbioxalat	b	—	—	—	—	172,2	194,0	222,8	—	—
	B	—	120,5	131,4	145,7	162,0	181,9	210,7	238,4	90,2
Kaliumbioxalat	b	104,8	117,3	130,4	145,0	162,5	186,1	211,1	—	93,8
	B	—	119,6	131,2	144,9	162,1	181,8	209,1	235,9	89,5
Natriumbioxalat	b	—	103,2	114,3	129,3	147,3	169,3	197,8	—	94,6
	B	—	99,0	108,5	122,6	140,2	159,5	185,9	215,0	86,9
Kaliumnioboxalat	b	101,0	110,2	120,3	131,0	141,4	153,9	172,2	—	62,0
	B	103,2	110,1	121,3	129,4	137,7	146,2	162,4	—	52,0
Ammoniumnioboxalat	b	—	124,4	133,9	142,9	151,7	165,0	182,9	—	58,5
	B	—	116,4	125,7	135,1	143,8	150,8	165,3	—	48,9
Natriumnioboxalat	b	93,9	104,7	114,1	122,5	131,2	144,4	162,0	—	57,3
	B	—	[97,7]	108,9	117,0	124,3	137,0	150,0	—	[52,3]
Rubidiumnioboxalat	b	108,4	117,2	128,0	137,8	151,5	162,3	180,9	—	63,7
	B	103,0	111,2	121,7	132,2	138,8	151,6	164,5	—	53,3

Wie ersichtlich, stimmen die Werte b mit den B nicht gut überein, der Verfasser hat seine Schlußfolgerungen auf die B-Werte bezogen, ob und warum diese Werte zuverlässiger sind, deutet er aber nicht an. Hervorgehoben wurde, daß die Differenzen der Leitfähigkeiten zwischen Kalium-Natrium, Kalium-Rubidium und Kaliumammoniumsalz, wie bei den Vanadinoxalaten ab-

norm sind. So beträgt z. B. die Differenz Na—K etwa 12, während dieselbe bei den normalen Salzen ca. 22 ist.

Während die Differenzen zwischen den normalen Ammonium- und Kaliumsalzen —0,7 betragen, zeigen die Nioboxalate Differenzen von etwa 5 Einheiten. Die verschiedene Stärke der Hydrolyse scheint nicht genügend zu sein, um diese Abweichungen zu erklären. Aus den B-Werten ergibt sich für Δ im Mittel = 52,6, während, wenn normal dissoziierte Salze einer dreibasischen Säure $NbO(C_2O_4)_3 \cdot R_3$ vorhanden wären, nach der Ostwald-Waldenschen Regel die Differenz Δ ca. 33 betragen würde. Diese Abweichung kann ihre Erklärung entweder in der starken Hydrolyse (welche etwa 33 Proz. betragen würde), oder in der Anwesenheit von doppelt so großen Molekülen $Nb_2O_2(C_2O_4)_6R_6$ finden. Nach der Annahme, daß diesen Salzen ein solches Molgewicht zukommt, müßten die Δ-Werte ca. 60 betragen. Unter Berücksichtigung des Verhaltens der Vanadooxalate, welche noch stärker hydrolytisch gespalten sind, zeigt Ruß, daß die letztere Hypothese wahrscheinlicher ist. Auf Grund der vorliegenden Angaben ist aber diese Frage nicht zu entscheiden.

Hervorgehoben sei nur, daß bei dem Ammoniumsalz, welches stärker hydrolytisch zersetzt sein sollte, Δ kleiner ist als bei dem Na-, K- und Rubidiumsalz, was auch bei den Vanadium- und Aluminiumoxalaten beobachtet wurde.

Andere Nioboxalate. Die Versuche, welche Ruß angestellt hat, um die Kalium- und Natriumsalze $Nb(C_2O_4R)_5$ darzustellen, sowie die, welche zur Bildung eines Salzes $Nb_2O_5 \cdot K_2O \cdot 2C_2O_3$ oder $NbO_2 \cdot C_2O_4K$ führen sollten, sind erfolglos gewesen. An Stelle des Salzes $Nb(C_2O_4K)_5$ scheidet sich aus der Lösung der entsprechenden Zusammensetzung das Salz $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3$ neben Bioxalat aus. Ob nun diese Körper Spaltungsprodukte des in Lösung vorhandenen $Nb(C_2O_4K)_5$ sind, kann man nicht entscheiden. Auch die Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen des $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3$ mit wechselnden Mengen von Kaliumbioxalat haben über die Existenz von komplexen Salzen $Nb(C_2O_4R)_5$ oder $Nb_2O(C_2O_4R)_8$ keinen sicheren Schluß geliefert. Es wurde aber ein Bariumsalz dargestellt, dessen Zusammensetzung dem Typus $Nb_2O_5 : Me^{II}O : C_2O_3 = 1:5:10$ entsprach:

$Nb_2O_5 \cdot 5BaO \cdot 10C_2O_3 \cdot 20H_2O$ entsteht, wie erwähnt, direkt aus dem Niederschlage, der durch Einwirkung von $Ba^{\cdot\cdot}$-Ionen auf die Lösung des Kaliumsalzes 1:3:6 gebildet wird, oder durch Digerieren eines Gemenges von Bariumoxalat und hydratischer Niobsäure mit Oxalsäurelösung. Auf der Niobsäure entstehen büschelförmige Kristalle des erwähnten Bariumsalzes, welche in Wasser, Salzsäure und Salpetersäure unlöslich sind. In der Hitze aber werden die sauren Lösungen unter Abscheidung von Niobsäure zersetzt. Es ist in warmer Oxalsäure löslich.

Freie Nioboxalsäuren. Ruß versuchte, diese Säuren aus den Lösungen von Niobsäurehydrat in Oxalsäure zu erhalten. Es ergab sich, daß ein normales Nioboxalat $Nb_2(C_2O_4)_5$ nicht existiert, und daß bei Anwendung eines Überschusses von Oxalsäure die Bildung der Säure $Nb(C_2O_4H)_5$ überwiegt, während ein Mangel an Oxalsäure das Überwiegen von $Nb_2O_5 \cdot C_2O_3 \cdot xH_2O$ befördert. Die Säure $Nb(C_2O_4H)_5$ konnte aber in reiner Form nicht erhalten werden; nur einmal wurden wasserhaltige, monokline Kristalle dieser Säure beobachtet. Dagegen wurden die unlöslichen Hydrate $Nb_2O_5 \cdot C_2O_3 \cdot 4H_2O$ und $Nb_2O_5 \cdot C_2O_3 \cdot 3H_2O$ durch Behandlung von oxalsäurereicheren Niederschlägen mit Alkohol erhalten.

Überniobsäure und Derivate. Auch die Niobsäure und ihre Derivate sind fähig, wie die Vanadinsäure, mit Wasserstoffperoxyd unter Aufnahme von aktivem Sauerstoff zu reagieren. Die Vorstellungen über die Konstitution und die Entstehung solcher Verbindungen wurden bei der Übervanadinsäure auseinandergesetzt (S. 777) und sind auf die entsprechenden Niobverbindungen zu übertragen.

Auch in diesen Verbindungen betätigen sich nur fünf Valenzen des Niobs. Die Reaktionen zeigen, daß die Eigentümlichkeit der Überniobsäurederivate in dem Vorhandensein von Peroxydsauerstoff liegt. Bemerkenswert ist die viel größere Beständigkeit dieser Niobverbindungen im Vergleiche zu den entsprechenden Verbindungen des Vanadiums, welche den aktiven Sauerstoff leichter abspalten. Diese Erscheinung entspricht einer allgemein von Melikoff und Pissarjewsky hervorgehobenen Regel, nach welcher bei den Elementen einer und derselben Gruppe des periodischen Systems die Beständigkeit der Übersäuren mit dem Atomgewicht zunimmt.

Überniobsäurehydrat, $HNbO_4 \cdot nH_2O$. Durch Einwirkung von H_2O_2 nimmt das Niobsäurehydrat eine gelbe Färbung an unter Bildung von Überniobsäure. Die Übersäure wurde von Melikoff und Pissarjewsky[54]) in der Weise dargestellt, daß die mit H_2SO_4 angesäuerte Lösung des Kaliumperniobats dialysiert wurde. Die Schwefelsäure und das K_2SO_4 gingen durch die Membran, und aus der zurückbleibenden Lösung schied sich durch Verdampfen auf dem Wasserbade die Überniobsäure in Form eines flockigen gelatinösen Niederschlags aus, der über H_2SO_4 in ein gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver überging.

Der Gehalt an aktivem Sauerstoff entspricht der Formel

$$HO \cdot \underset{\overset{\|}{O}}{Nb} \langle \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix} \cdot xH_2O,$$

welche nur besagt, daß für je ein Atom Niob zwei Atome von Wasserstoffsuperoxydsauerstoff, welche zwei Valenzen des Niobs sättigen, vorhanden sind, oder daß diese Verbindung als ein Salz des Wasserstoffsuperoxyds betrachtet werden kann, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Gruppe $NbO_2{}^{I}$ ersetzt ist, $NbO_2(OH') + H(HO_2)' = H_2O + O_2Nb(O_2H)$.

Diese Übersäure ist so beständig, daß ihre Zersetzung durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure unter Abspaltung von H_2O_2 nur in der Wärme stattfindet. Mit konzentrierter H_2SO_4 entwickelt sie ozonisierten Sauerstoff. Gegen 100° tritt Zersetzung unter Sauerstoffabgabe ein.

$Nb(OH)_6$ oder $Nb_2O_5 \cdot H_2O_2 \cdot 5H_2O$. Diese Formel wurde von Hall und Smith[19]) dem gelben Niederschlag zugeschrieben, welcher entsteht, wenn zu einer Lösung des Niobsäurehydrats in konzentrierter HCl 3 proz. H_2O_2 zugesetzt wird, und man die Lösung stehen läßt. Beim Glühen verliert es Wasser und Sauerstoff und wird wieder weiß.

Überniobsaures Kalium $K_4Nb_2O_{11} \cdot 3H_2O$. Aus der mit H_2O_2 versetzten gesättigten Lösung der Schmelze von 1 Tl. Nb_2O_5 mit 8 Tl. KOH fällt Alkohol einen flockigen Niederschlag. Wenn die Lösung des letzteren mit H_2O_2 und KOH behandelt und mit Alkohol versetzt wird, so scheidet sich das erwähnte Salz in Form eines weißen, undeutlich kristallinischen Niederschlags aus. Es ist in Wasser löslich und in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung zersetzlich. Verdünnte H_2SO_4 spaltet H_2O_2 ab, konzentrierte

H_2SO_4 entwickelt ozonisierten Sauerstoff. Die Analyse zeigte, daß das Verhältnis $K_2O : Nb_2O_5$: aktiver Sauerstoff = 2 : 1 : 4 war. Demgemäß kann es als ein Salz der Pyroüberniobsäure betrachtet werden, für welches die Konstitutionsformel

```
KOO       O
   \Nb/ |
KO/  | \O
     O
KOO  |   O
   \Nb/ |
KO/    \O
```

vorgeschlagen wurde. Unter Wasser oder in Lösung zerfällt das Salz langsam unter Bildung von K_2O-ärmeren Verbindungen.

$KNbO_4$ (?). Dieser Formel entspricht annähernd die Zusammensetzung des weißen amorphen Niederschlags, welcher aus der wäßrigen Lösung des vorigen Salzes beim Stehen oder durch Erwärmen ausgeschieden wird (Melikoff und Pissarjewsky[53]).

In enger Beziehung zu diesen Substanzen steht folgende von Piccini[55]) dargestellte Fluorverbindung:

Fluorperniobsaures Kalium, $NbO_2F_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$. Aus der warmen Lösung des $K_2NbOF_5 \cdot H_2O$ in H_2O_2-haltigem Wasser scheidet sich dieses Salz in feinen, fett anzufühlenden weißen Blättchen aus. Die wäßrige Lösung zersetzt sich sehr langsam, und in trockenem Zustande bleibt es an der Luft unverändert. Es verliert bei 100° Wasser, bei 150° auch Sauerstoff. Die schwefelsaure Lösung reduziert Permanganat unter Sauerstoffentwicklung. Dieselbe Verbindung wurde auch von Hall und Smith in gelblichen Kristallen erhalten, welche sich in wäßrigem H_2O_2 noch stärker gelb färben. Ähnliche kompliziertere Fluorperoxyverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von H_2O_2 auf Vanadiumoxyfluoride (S. 745).

Zu den Verbindungen des fünfwertigen Niobs gehört noch wahrscheinlich die einzige bekannte Schwefelverbindung dieses Elements

Nioboxysulfid, Nb_2OS_3 (?). Auf nassem Wege kann man weder mit Hilfe des H_2S noch der Alkalisulfide Schwefelverbindungen des Niobs erhalten. Durch Glühen des Nb_2O_5 in einem mit CS_2-Dämpfen beladenen CO_2-Strom erhielt Rose[52]) ein schwarzes Pulver, das durch Polieren metallisches Aussehen annimmt und die Elektrizität leitet. An der Luft verbrennt es zu SO_2 und Nb_2O_5 und im Wasserstoffstrom erhitzt, verliert es ein Drittel seines Schwefelgehalts. Die so erhaltenen Produkte besaßen aber eine wechselnde Zusammensetzung, indem der Schwefelgehalt, welcher indirekt aus dem Nb-Gehalt und aus der Gewichtsänderung berechnet wurde, zwischen 29,9 und 33,85 Proz. schwankte. Die oben erwähnte Formel (Delafontaine[2])), welche 30,38 Proz. S verlangt, entspricht den analytischen Angaben viel besser als diejenige, welche von Rammelsberg[53]) vorgeschlagen wurde: $Nb_2O_2S_2$ oder $Nb_2S_7O_8$? Ähnliche Produkte entstehen auch durch Einwirkung von H_2S auf $NbOCl_3$, Nb_2O_5 oder Natriumniobat.

Neuerdings hat Ruß[44]) durch Einwirkung von CS_2-Dämpfen auf Kaliumnioboxalat $Nb_2O_5 \cdot 3K_2O \cdot 6C_2O_3 \cdot 4H_2O$ ein Produkt erhalten, welches unter der Annahme, daß das Kalium in K_2S_2 umgewandelt würde, annähernd der Formel $Nb_4S_7O_3 + K_{12}S_{12}$ entsprach. Obschon die Zusammensetzung des Schwefelungsprodukts zwischen $Nb_2O_2S_3$ und Nb_2S_4O liegt, so daß man

eine bestimmte Formel nicht aufstellen kann, so geht doch aus den Versuchen die wichtige Tatsache hervor, daß das Verhältnis Nb:(O+S) in diesen Verbindungen 2:5 ist. Daraus folgt, daß wahrscheinlich auch das Rosesche Oxysulfid eine Verbindung des fünfwertigen Niobs war, und daß die derselben zugeschriebene Formel Nb_2OS_3 als falsch anzusehen ist.

Literatur.

1) Rose, Ann. chim. phys. [3] **54**, 426, 1858; Pogg. Ann. **104**, 310, 1858.
2) Delafontaine, Arch. sc. phys. et nat. **27**, 167.
3) Marignac, Compt. rend. **66**, 180, 1868.
4) Krüß und Nilson, Ber. **20**, 1691, 1887.
5) a) Goldschmidt, Phys. Zeitschr. IV, S. 166 u. 194; b) Goldschmidt und Vautier, J. Soc. chem. Ind. **18**, 543, 1898.
6) Marignac, Arch. Genève **31**, 89, 1868.
7) S. Claire Deville, Compt. rend. **66**, 180, 1868.
8) Joly, Compt. rend. **82**, 1195.
9) Axel Larsson, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12**, 189, 1896.
10) Moissan, C. R. **133**, 20, 1901.
11) Roscoe, Chem. News **37**, 25, 1878.
12) Blomstrand, Acta Un. Lund, 1864.
13) Weiß und Aichel, Lieb. Ann. **337**, 384, 1904.
14) Werner von Bolton, Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 45, 1905.
14a) W. v. Bolton, Zeitschr. f. Elektroch. **13**, 145, 1907.
15) Muthmann und Fraunberger, Sitz.-Ber. k. Bayer. Akad. d. Wiss. zu München 1904, II, 221.
16) Krüß und Nilson, Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 391, 1887.
17) Rose, Pogg. Ann. **111**, 429.
18) Joly, Ann. Sc. de l'École norm. sup. 1876 [2], VI a) 125; b) 164; c) 185. d) Encyclopédie chimique, Frémy, Tome III, 7, 19.
19) Hall und Smith, Proc. amer. phil. soc. **44**, 177—212; Chem. Cbl. 1905 II, 1161.
20) Hermann, J. pr. Chem. **111**, 368, 1871.
21) Deville und Troost, Compt. rend. **60**, 1221, 1865.
22) Smith und Maas, Zeitschr. f. anorg. Chem. **7**, 97—98, 1894; Ch. Cbl. 1894, II, 584.
23) Delafontaine und Linebarger, Am. Soc. **18**, 532, 1896.
24) Rose, Pogg. Ann. **112**, 475.
25) Wöhler, Pogg. Ann. **48**, 93.
26) Marignac, Ann. de chim. et phys. [4] **13**, 20.
27) Osborne, Amer. Journ. of science [3] **30**, 329—337; Ber. Ref. 1885, 721.
28) Rose, Pogg. Ann. **108**, 465.
29) Marignac, Ann. de chim. et phys. [4] **8**, a) 19; b) 68, 1865.
30) Birger-Santesson, Bull. Soc. Chim. [2] **24**, 38, 67, 1875.
31) Pennington, Am. Soc. **18**, 38, 67; Ch. Cbl. 1896, I, 538.
32) Marignac, Nouvelles arch. sc. phys. et nat. de Genève **23**, 1865.
33) a) Rose und Weber, Pogg. Ann. **90**, 462, 1853 und b) Rose, Pogg. Ann. **104**, 433.
34) S. Claire Deville und Troost, Compt. rend. **64**, 294, 1867.
35) S. Claire Deville und Troost, Compt. rend. **56**, 891, 1863; Ann. de chim. et phys. [4] **8**, 46.
36) Blomstrand, Lieb. Ann. **135**, 168, 1865.
37) S. Claire Deville und Troost, Compt. rend. **64**, 129.
38) Rose, Pogg. Ann. **108**, 273, 1859.
39) Dammer, Handb. d. anorg. Ch. III, 1893, 747.
40) Ebelmen, Ann. chim. phys. [3] **33**, 34, 1851.
41) Nordenskjöld, Pogg. Ann. **114**, 642, 1861.
42) Knop, Ann. Ch. **159**, 56.
43) Rose, Pogg. Ann. **118**, 105, 1861.
44) Ruß, Zeitschr. f. anorg. Chem. **31**, 42, 1902.

45) Smith (Hall, Pennington und Balke), Proc. amer. phil. Soc. **44**, 151—158; Ch. Cbl. 1905, II, 1160.
46) Bedford, Journ. amer. chem. Soc. **24**, 1216, 1905; Ch. Cbl. 1905 II, 1717.
47) Joly, Compt. rend. **81**, 266; Frémy, Enciclop. Chim. III, H. 7, 26.
48) Rammelsberg, Pogg. Ann. **150**, 198.
49) Rose, Pogg. Ann. **113**, 292.
50) Holmquist, Bull. geol. Inst. Upsala **3**, Nr. 5; Zeitschr. f. anorg. Ch. **18**, 85.
51) Hofmann und Kohlschütter, Zeitschr. f. anorg. Ch. **16**, 473, 1898.
52) Rose, Pogg. Ann. **111**, 193.
53) Rammelsberg, Journ. prakt. Chem. **18**, 95.
54) Melikoff und Pissarjewsky, Zeitschr. f. anorg. Ch. **20**, 340, 1899.
55) Piccini, Zeitschr. f. anorg. Ch. **2**, 22, 1892.
56) Berzelius, Lehrb. der Ch. Übersetz. v. Wöhler, 4. Aufl. 1836.
57) C. Renz, Zeitschr. f. anorg. Chem. **36**, 100—118. Jahresber. 1903. S. 251.
58) F. Weinland u. L. Storz, Ber. **39**, 3056—3059. Chem. Centralbl. 1906 II, S. 1478.

Tantal. Ta.

Atomgewicht des Tantals, Ta = 181,4.

a) Wahl des Atomgewichts.

Berzelius hielt unser Ta_2O_4 für das Metall und drückte die Zusammensetzung des Tantalpentoxyds durch TaO_2 aus. Er führte die erste approximative Atomgewichtsbestimmung des Tantals im Jahre 1816 aus.[1]) Dieselbe ergab eine Ta = 583,4 (O = 16) entsprechende Zahl (Ta = 3646,16, wenn O = 100). In seiner großen Arbeit über das Tantal aus dem Jahre 1824 ermittelte Berzelius[2]) das Atomgewicht dieses Elements in der Weise, daß er die Tantalsäure mit Barytwasser sättigte, und um zu entscheiden, ob das Verhältnis des im Baryt enthaltenen Sauerstoffs zu dem der Tantalsäure in dem Verhältnis 1 : 2 oder 1 : 3 stehe, erhitzte er Schwefeltantal im Chlorgas und wandelte das erhaltene Chlorid in Tantalsäure um. Aus den Versuchen schloß er, daß die Tantalsäure Ta_2O_3 ist. Aus seinen Analysen leitete er das Atomgewicht des Tantals zu Ta = 1153,72, später zu Ta = 1148,365 (O = 100) ab, was unserem Ta = 184,6 resp. Ta = 183,7 (O = 16) entspricht. Diese mit unserem modernen Atomgewicht zufälligerweise fast identische Zahl ist aber völlig unrichtig, da Berzelius für unser Tantalsulfid TaS_2 und die Tantalsäure Ta_2O_5 dieselbe Zusammensetzung Ta_2S_3 und Ta_2O_3 annahm. H. Rose, der seine Untersuchungen über das Tantal 1843 begann, nahm anfangs dieselbe Zusammensetzung für die Tantalsäure: Ta_2O_3, und dasselbe Atomgewicht: Ta = 184, wie Berzelius an, aber im Jahre 1856 kam er durch die Analyse des Chlorids zu der Formel TaO_2 und dem Atomgewicht Ta = 137,6 (das Äquivalent war Ta = 68,8, beide Zahlen von O = 100 auf O = 16 resp. O = 8 umgerechnet). Wird Roses Zahl auf die Formel Ta_2O_5 umgerechnet, so ergibt sich das Atomgewicht Ta = 172 (Marignac) beziehungsweise Ta = 175 (Jörgensen siehe 1 unten) zum Beweis, daß Roses Tantalsäure von etwas Niobsäure begleitet war. Hermann, 1856, nahm für die Tantalsäure die Formel Ta_2O_3 und das Äquivalent des Tantals war Ta = 51,6 oder das Atomgewicht Ta = 103,2. Blomstrand, 1853—1864, nahm ebenfalls TaO_2 an. Erst Marignac wies 1866 nach, daß die (wasserfreie) Tantalsäure ein Pentoxyd Ta_2O_5 und das Atomgewicht des Tantals Ta = 182 ist. Noch im Jahre 1866 finden wir im Jahresbericht das Äquivalent Ta = 72,8 (TaO_2) und das Atomgewicht Ta = 182 (Ta_2O_5), aber später wird für beide die gleiche Zahl Ta = 182 angeführt. Die Äquivalentformeln waren für das Tetroxyd TaO_4, für die Säure TaO_5, für das Chorid $TaCl_5$. Das Tantal tritt, soweit wie wir wissen, mit den Verbindungsformen TaX_4 und TaX_5 auf.

Wir nehmen eine Zahl von der Größenordnung 181 als das Atomgewicht des Tantals an, denn das letztere steht im Einklang mit den folgenden Gesetzen und Regeln.

1. Mit dem Gesetz von Avogadro; denn diese Zahl stellt die kleinste Menge Tantal vor, welche sich im Normaldoppelvolumen des Dampfes des Tantalpentachlorids befindet. Vom physikalisch-chemischen Standpunkte beginnt man erst die Verbindungen des Tantals zu untersuchen.

2. Mit der Regel von Dulong und Petit, denn die spezifische Wärme des geschmolzenen Tantalmetalls wurde von v. Bolton gleich 0,0365 gefunden, woraus sich für die Atomwärme die normale Zahl 6,62 ergibt.

3. Mit der Lehre vom Isomorphismus, da die Verbindungen der beiden Atomanaloga Niob und Tantal isomorph sind.

4. Mit dem periodischen Gesetz von Mendelejew, denn die Eigenschaften des Tantals und seiner Verbindungen sind Funktionen des Atomgewichts 181 eines in der V. Gruppe, 10 Reihe (V—10) stehenden Elements.

b) Bestimmung des Atomgewichts.

1. Die aus den Analysen unreiner Tantalverbindungen von H. Rose abgeleitete Zahl Ta = 172 resp. 175 wurde schon oben erwähnt.

Die Zahl Ta = 175,0 leitet Jörgensen (in Gmelin Krauts Handbuch II, 2, 39) aus den von Rose ausgeführten Analysen des Tantalpentachlorids ab, welche das Verhältnis $100 TaCl_5 : 60{,}62 Ta_2O_5 : 203{,}52 AgCl$ ergaben.

Für unsere Zwecke beginnt die Brauchbarkeit der Atomgewichtszahlen des Tantals erst mit den Arbeiten von Marignac.

2. Auch die Zahlen von Blomstrand[3]), 1864, sind nur von historischem Interesse, denn offenbar besaß er noch keine genaue Trennungsmethode des Tantals von Niob. Blomstrand analysierte das Tantalpentachlorid und fand aus den folgenden Verhältnissen die danebenstehenden Atomgewichtswerte:

$2 TaCl_5 : Ta_2O_5 = 100 : 60{,}889$ ergibt . . Ta = 173,7
$TaCl_5 : 5 AgCl = 49{,}611$ ergibt . . . . Ta = 178,4
$10 AgCl : Ta_2O_5 = 100 : 30{,}153$ ergibt . . Ta = 176,2.

3. a) Marignac[4]), 1866. Zu diesen Versuchen diente reines, durch Umkristallisieren völlig von Niob befreites Kaliumfluotantalat $2KF \cdot TaF_5$. Marignac erhielt als Mittel von vier Analysen des Salzes, und zwar aus 100 Teilen desselben 56,59 Teile Ta_2O_5 und 44,295 Teile K_2SO_4. Aus den folgenden Verhältnissen ergeben sich die danebenstehenden Atomgewichtszahlen:

Aus $2[2KF \cdot TaF_5] : Ta_2O_5 = 100 : 56{,}59$ folgt . . Ta = 183,7
Aus $2KF \cdot TaF_5 : K_2SO_4 = 100 : 44{,}295$ folgt. . . Ta = 181,8
Aus dem Verhältnis $2K_2SO_4 : Ta_2O_5 = 44{,}295 : 56{,}59$ Ta = 182,8.

Marignac selbst leitet aus dem dritten Verhältnis die Zahl Ta = 182,3, aus dem zweiten Verhältnis die Zahl Ta = 181,8 ab.

b) Marignac[5]) analysierte ferner das analoge Ammoniumsalz $2NH_4F \cdot TaF_5$. Nach Anbringung einer Korrektion für die kleine Menge des stets darin anwesenden Kaliumsalzes, die jedoch in einem Gramm des Salzes nur 0,014 g betrug, ergibt sich, als Mittel von vier Analysen, daß aus 100 Teilen des Fluordoppelsalzes 63,25 Teile Ta_2O_5 erhalten werden. Aus dem Verhältnis:

$2[2NH_4F \cdot TaF_5] : Ta_2O_5 = 100 : 63{,}25$ ergibt sich das Atomgewicht Ta = 182,76.

c) Marignac[6]) machte auf einem Separatabdruck von Deville, be-

treffend eine neue Dampfdichtebestimmung des Tantalpentachlorids die folgende Bemerkung: Tantalchlorid = 1,502 g, Chlorsilber = 3,000 g, Tantalsäure = 0,930. Aus diesen von Deville erhaltenen Resultaten, speziell aus dem Verhältnis $10AgCl : Ta_2O_5$, folgt das Atomgewicht des Tantals Ta = 182,26. Aus dem Verhältnis $TaCl_5 : 5AgCl$ = 1,502 : 3,000 berechne ich dagegen das Atomgewicht Ta = 181,00! Marignac leitet aus allen seinen Analysen das Atomgewicht Ta = 182,0 ab. Der Mittelwert aus den ersten 5 Verhältnissen beträgt Ta = 182,68, aus allen 6 Verhältnissen aber Ta = 182,40.

4. Hinrichsen und Sahlbom[1]), 1906. Die Verfasser wiederholten zunächst die Analysen des Kaliumtantalfluorids in der von Marignac ausgeführten Weise. Sie erhielten aber bei denselben keine untereinander übereinstimmenden Resultate und glauben den Grund davon in der Flüchtigkeit der Tantalsäure und des Kaliumsulfats gefunden zu haben.

Die Verfasser entschlossen sich, das Atomgewicht durch Überführung des metallischen Tantals in das Pentoxyd zu bestimmen. Dazu diente ihnen modernes metallisches Tantal von der Firma Siemens & Halske. Die Prüfung auf Reinheit ergab, daß sich in der dargestellten Tantalsäure kein Niob oder ein anderes fremdes Metall chemisch nachweisen ließ. Behufs Oxydation wurden gewogene Stücke von Tantalblech in einer Art Rose-Tiegel aus Platin im Sauerstoffstrome bei eben beginnender Rotglut verbrannt, wobei das Metall in ein lockeres, weißes Pulver zerfiel. Nach etwa einer halben Stunde war die Operation beendigt und bei nochmaligem Erhitzen auf Dunkelrotglut war keine weitere Gewichtsvermehrung zu beobachten. Bei dieser Temperatur war eine Verflüchtigung des Tantalpentoxyds nicht zu befürchten. Die Reduktion auf den luftleeren Raum wurde nicht vorgenommen, da höchstens 0,5 g Tantalmetall in Anwendung kamen und die Korrektion „nur die hundertstel Milligramme berrührte". Die Verfasser unterschätzen offenbar den Einfluß der Vakuumkorrektion auf das endgültig resultierende Atomgewicht, wie aus Folgendem ersichtlich ist. Ist 16,5 die spezifische Masse des Tantals und 7,5 diejenige des Tantalpentoxyds, so wird 1 g, in Luft gewogen, im Vakuum das folgende Gewicht besitzen: Ta = 1,000073 g und Ta_2O_5 = 1,00016 g. Die Summe der Gewichte des angewandten Tantals beträgt in der Luft: 1,95473 g und im Vakuum: 1,95487 g und das Gewicht des erhaltenen Tantalpentoxyds beträgt in der Luft: 2,38670 g und im Vakuum: 2,38708 g. Die Gewichtszunahme = Sauerstoff beträgt in der Luft: 0,43197 g und im Vakuum: 0,43221 g. Daraus ergibt sich das Atomgewicht in der Luft: Ta = 181,01 und im Vakuum: Ta = 181,34. Die Vakuumkorrektion des Atomgewichts beträgt demnach + 0,33. Diese ergibt auf die einzelnen Versuchsdata angewandt, die folgenden Resultate:

Ta i. d. Luft g	Ta_2O_5 i. d. Luft g	O aufgenommen g	2Ta : 5O = 100 : x x =	Atomgewicht des Ta = i. d. Luft	im Vakuum
0,37200	0,45437	0,08237	22,12	180,65	180,98
0,41278	0,50364	0,09086	22,01	181,77	182,10
0,33558	0,40975	0,07417	22,10	180,98	181,31
0,35883	0,43807	0,07924	22,08	181,14	181,47
0,47554	0,58087	0,10533	22,15	180,59	180,92
		Im Mittel	22,092	181,03	181,36

Als Mittel der einzelnen Data ergibt sich, auf das Vakuum reduziert,

das Atomgewicht Ta = 181,36, während sich aus der Summe der Gewichte das Atomgewicht Ta = 181,34 ergibt. Die mittlere Abweichung dieser Zahl vom Mittelwert beträgt ± 0,37; die größten Abweichungen vom Mittelwert betragen — 0,44 und + 0,74, so daß die Unsicherheit dieser Zahl mehrere Einheiten der ersten Dezimalstelle beträgt. Die Verfasser sind der irrtümlichen Ansicht, daß die Flüchtigkeit des Tantalpentoxyds das Atomgewicht erniedrigen würde, während im Gegenteil der Verlust an Ta_2O_5 ein höheres Atomgewicht ergeben würde. Dagegen würde die Anwesenheit von etwas Tantalhyperoxyd im Pentoxyd das Atomgewicht des Tantals erniedrigen.

Versuche, das elektrochemische Äquivalent des Tantals zu bestimmen, ergaben ein ungünstiges Resultat. Die Verfasser selbst halten die Untersuchung für „nicht so abgerundet, wie es vielleicht wünschenswert erscheint". Es ist interessant, daß die Zahl von Hinrichsen und Sahlbom von dem aus den Marignacschen Daten von uns abgeleiteten Mittelwert nur um eine Einheit abweicht und mit einer aus der Analyse von Deville abgeleiteten Zahl fast identisch ist.

Übersicht.

Name	Jahr	Verhältnis	Atomgew. d. Ta =
H. Rose	1856	$2TaCl_5 : Ta_2O_5 : 10AgCl$	175,0
Blomstrand	1864	$2TaCl_5 : Ta_2O_5$	173,7
		$TaCl_5 : 5AgCl$	178,4
		$10AgCl : Ta_2O_5$ aus $2TaCl_5$	176,2
Marignac	1866	$2[K_2TaF_7] : Ta_2O_5$	183,7
		$K_2TaF_7 : K_2SO_4$	181,8
		$K_2SO_4 : Ta_2O_5$ aus obigem Doppelfluorid	182,8
		$2[(NH_4)_2TaF_7] : Ta_2O_5$	182,76
Aus Devilles Analyse d. $TaCl_5$		$10AgCl : Ta_2O_5$	182,26
		$TaCl_5 : 5AgCl$	181,00*
		Mittelw. aus den erst. 5 Verhältn.	182,68
		Mittelwert aus allen 6 Verhältn.	182,40
		Marignac nimmt an	182,0
Hinrichsen und Sahlbom	1906	$2Ta : Ta_2O_5$ (im Vakuum)	181,36*
		Die Verfasser leiten selbst ab	181,0

Schlußfolgerung.

Als Atomgewicht des Tantals nehmen wir die Zahl

Ta = 181,4 (III)

an, mit einer Unsicherheit von mehreren Einheiten der ersten Dezimalstelle. Die internationale Atomgewichtskommission setzte früher Ta = 183 und nimmt seit Januar 1907 Ta = 181 an.

1) Berzelius, Schweiggers Journ. 16, 439, 1816.
2) Berzelius, K. Vet. Akad. Handl. 1824, 2; Pogg. Ann. 4, 6; siehe auch dessen Lehrbuch, 5. Aufl., 3. Bd., 1209, 1845.
3) Blomstrand, Acta Univ. Lund., 1864. Die Data sind Clarkes Recalculation (1897), S. 236, entnommen und von mir umgerechnet.
4) Marignac, Oeuvres Complètes II, 315. 1866.
5) Marignac, daselbst II, 316.
6) Marignac, daselbst II, 320.
7) Hinrichsen und Sahlbom, Berichte 93, 2600—2606, 1906.

Brauner.

Das Tantal und seine Verbindungen.

Darstellung. Die zahlreichen zur Gewinnung des Tantals aus seinen Verbindungen verfolgten Wege lassen sich in drei Gruppen einreihen:

1. Reduktion des Tantalpentoxyds durch Kohle oder Metalle.

Hierher gehört ein Versuch von Berzelius[1]); dieser konnte durch Glühen von Ta_2O_5 im Kohlentiegel nur eine unvollständige Reduktion zu TaO_2 bewirken. Moissan[2]) zeigte später, daß auch Kohle Ta_2O_5 zu Metall zu reduzieren vermag, jedoch nur, wenn die Temperatur genügend hoch ist. Durch 10 Minuten langes Erhitzen einer Mischung von $Ta_2O_5 + 5C$ im elektrischen Ofen gelang es ihm, geschmolzenes Metall zu erhalten. Doch war die Schmelze stets kohlenstoffhaltig, auch bei Anwendung eines kleinen Überschusses von Ta_2O_5. Auch nach dem aluminothermischen Verfahren kann Tantal aus Ta_2O_5 erhalten werden, es entsteht aber dann eine Aluminiumlegierung (Goldschmidt und Vautier[10]), Smith und Maas[7])). Die Ersetzung des Aluminiums durch Mischmetall leistet bei der Darstellung des Tantals nicht so gute Dienste wie bei der Reduktion von V_2O_5 und Nb_2O_5, weil die erreichbare Temperatur nicht zur Bildung eines Regulus genügt. Es entstand zwar ein kompaktes Metall, das sich an den angeschliffenen Flächen silberweiß glänzend zeigte, war aber von Blasen und Schlacken durchsetzt und konnte von diesen nicht getrennt werden (Weiß und Aichel[9])). — Reduktionsversuche mit Mg und Zn sind erfolglos geblieben (Smith und Maaß[7])), ebenso die Einwirkung von Phosphordampf auf glühendes Natrium-Tantalat (Rose[4])). Hierher gehören auch die weiter unten beschriebenen Versuche von Joly[19]), welcher durch Zusammenschmelzen von Ta_2O_5, Na_2CO_3 und C das Carbid und Nitrid erhalten hat.

2. Reduktion der Halogenverbindungen.

Die größte Anzahl dieser Versuche wurden mit Alkalifluotantalaten ausgeführt. — Als Reduktionsmittel des Kaliumtantalfluorids benutzte Berzelius[3]) metallisches Kalium. — Die heftige Reaktion lieferte ein schwarzes Pulver, das für lange Zeit als das reinste Tantal galt. Durch Reduktion des Natriumtantalfluorids mittels Natrium erhielt Rose[4]) ein Produkt, das nur 58,34 Proz. Tantalmetall neben Natriumtantalat enthielt. Nach Marignac[5]) soll das so dargestellte Tantal Wasserstoff enthalten. Dieselbe Methode versuchte auch Pennington.[6]) Neuerdings hat W. v. Bolton[11]) das nach der Methode von Berzelius und Rose erhaltene Metall im Vakuum durch den elektrischen Flammenbogen geschmolzen und erhielt ein Tantalpulver von etwa 99 Proz. Ta (vgl. unten 3 β). Die Einzelheiten des Verfahrens sind

nicht veröffentlicht. Die Reduktion der Doppelfluoride mittels Aluminium führte ebenfalls zur Bildung von Al-Legierungen (Marignac[5])). Diejenige des Chlorids mit Hilfe von Na (Rose[4])) oder von NH_3 (Rose[8])) lieferte dagegen Natriumtantalat bezw. Tantalnitrid.

3. Reduktion von TaO_2 und Reinigung des unreinen Tantals durch Einwirkung des elektrischen Stromes im luftleeren Raum.

Trotz zahlreichen Versuchen war es bis 1904 nicht gelungen, eine Methode zu finden, um reines Tantal darzustellen. Zum Ziele führten aber die langjährigen Arbeiten, welche die Firma Siemens & Halske ausführen ließ, um schwer schmelzbare Metalle ausfindig zu machen, die als Glühfäden für elektrische Glühlampen Anwendung finden könnten.

Die Einzelheiten der Darstellungsverfahren sind im Interesse der Firma geheim gehalten; aus der Abhandlung von Werner v. Bolton[11]), welcher den Prozeß ausgearbeitet hat, sowie aus den Patentansprüchen[12]) läßt sich aber folgendes entnehmen:

Reines Tantal kann nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt werden:

α) Durch elektrolytische Reduktion des Tantaltetroxyds. Es werden bügelförmige, leitende Körper aus TaO_2 hergestellt, indem man aus Pentoxyd und Paraffin gebildete Stäbchen in Kohlenpulver stark glüht. Diese Tetroxydkörper werden mit Hilfe von Platinkontakten in Glasbirnen wie Glühfäden in elektrischen Lampen eingeschmolzen. Nach Evakuierung wird Wechselstrom hindurchgeschickt, indem gleichzeitig das ausgeschiedene Gas mit Hilfe der Luftpumpe fortwährend entfernt wird. Bei beginnender Weißglut zeigen sich an den Oberflächen der Stäbchen äußerst helle Punkte, die sich ausdehnen, bis der ganze Körper gleichmäßig glüht. Auf diese Weise wird jedes Teilchen der Stäbchen bald zur Kathode, bald zur Anode gemacht und so wird durch „schwingende Elektrolyse“, wie W. v. Bolton diese Wirkung des elektrischen Stromes nennt, das Tetroxyd in Sauerstoff und Metall zerlegt. Es entsteht ein metallischer grauer Körper, der nach langem Weißglühen wie Kupferdraht biegsam wird. Bei Elektrolyse mit Gleichstrom wurde nur das äußerste positive Ende der Stäbchen metallisch.

Die Entfernung des entwickelten Sauerstoffs ist deshalb notwendig, weil sich sonst ein Gleichgewicht einstellen würde zwischen der zerlegenden Wirkung des Stromes und der Wiederoxydation des Metalls, das bei erhöhter Temperatur Sauerstoff aufzunehmen vermag, wenn dessen Druck einen gewissen Betrag übersteigt (siehe S. 847). Diese Methode eignet sich jedoch nicht zur Herstellung größerer Mengen von Tantalmetall. Dazu dient folgendes technische Verfahren:

β) Durch Schmelzen von metallischem Tantalpulver. Nach dem von W. v. Bolton modifizierten Verfahren von Berzelius und Rose gelingt es, durch Reduktion des Kaliumfluotantalats Tantalpulver zu erhalten, welches etwa 99 Proz. Ta enthält. Das Pulver wird zu Stücken gepreßt und im Vakuum mit Hilfe des elektrischen Bogens geschmolzen, wobei das zu schmelzende Tantal als Anode dient. Bei der Lichtbogentemperatur werden die Verunreinigungen, welche hauptsächlich aus Tantaloxyden bestehen, entfernt, weil sie viel leichter flüchtig sind als das Metall. Im luftleeren Raum muß deswegen gearbeitet werden, weil das Metall bei einer so hohen Temperatur mit fast allen bekannten Stoffen in Reaktion tritt.

Dieses Verfahren ergibt also gleichzeitig die Schmelzung und die Reinigung des Metalls. Der Vorteil, das Tantal vollständig reinigen zu können, ist deshalb besonders wichtig, weil es bei Anwesenheit der geringsten Mengen von fremden Stoffen so hart und so wenig dehnbar ist, daß es nicht bearbeitet werden kann.

Physikalische Eigenschaften des reinen Tantalmetalls (W. v. Bolton [11])). Das geschmolzene und dann erstarrte Metall bildet einen glänzenden Regulus von platingrauer Farbe, der so duktil ist, daß es sich zu feinstem Bleche auswalzen und zu Draht von 0,03 mm Durchmesser ausziehen läßt. Auch das 99proz. Tantalpulver kann durch Hindurchführen zwischen kräftigen Walzen in ein metallglänzendes Blech verwandelt werden, das aber brüchig ist. Die mit Flußsäure geätzte Oberfläche, welche schöne Ätzfiguren zeigt, kann über die Qualität des Metalls Auskunft geben.

Spezifisches Gewicht:
des aus dem Kaliumfluotantalat reduzierten Pulvers,
mit 98,6 Proz. reinem Tantal . . . . = 14,08 (Borchert).
des zu Barren geschmolzenen Metalls . . . . = 16,64 (Pirani).
des Drahtes von 0,05 mm Durchmesser . . . . = 16,5 (Pirani).

Durch starkes Glühen im Vakuum kontrahiert sich der Draht unter Zunahme seines spezifischen Gewichts, indem er kristallinisch und glitzernd wird.

Die Schmelztemperatur aus photometrischen Messungen (Methode von Lummer), von W. v. Bolton bestimmt, liegt zwischen 2250 und 2300°. Die (kalorimetrisch bestimmte) spezifische Wärme beträgt 0,0365 zwischen 16 und 100°, daraus berechnet sich die Atomwärme 6,64 (v. Bolton). Über die Beziehungen dieser Werte zu gewissen Gesetzmäßigkeiten des periodischen Systems s. bei Streintz.[13])

Der lineare Ausdehnungskoeffizient (eines Stabes von 3 mm Durchmesser und 15 cm Länge) beträgt 0,0000079 zwischen 0 und 50°.[11])

Der spezifische Widerstand, auf 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt bezogen, wurde zu 0,165 ± 5 Proz. gefunden[11])

Temperaturkoeffizient zwischen 0 und 100° 3,0 Promille,
„ „ 0 „ 350° 2,6 „

Der Widerstand steigt mit der Temperatur und ist bei 1,5 Watt Energieverbrauch pro 1 Hefnerkerze (also bei etwa 1700°) 0,855.[11])

Elastizitätsmodul etwa wie Stahl — Tantaldraht von 0,08 mm — 19000 kg qmm.[11])

Zerreißfestigkeit des Tantaldrahts von 1 mm Durchmesser 93 kg. — Die auf den Querschnitt von 1 qmm berechnete Festigkeit steigt mit sinkendem Querschnitt und beträgt 150—160 kg bei einem Querschnitt von 0,05 mm.

Die Dehnung bei der Bestimmung der Zerreißfestigkeit wurde zu 1—2 Proz. vor dem Zerreißen gefunden.

Die Härte des auf Rotglut erhitzten, etwas oxydhaltigen, und schnell unter dem Dampfhammer geschmiedeten Tantals gleicht derjenigen des sorgfältigst gehärteten Stahls.[14]) Ein Bohrer aus (in Quecksilber) gehärtetem Stahl perforiert bei kräftigem Druck ein 1 mm starkes Tantalblech in 7—10 Minuten, wird aber schartig und stumpf. Die elektrische Zerstäubung im Vakuum ist außerordentlich gering. Diese Eigenschaft, die große Duktilität, welche erlaubt, das Metall zu ganz dünnem Draht auszuziehen und der hohe

Schmelzpunkt ermöglichten es, dünnen Tantaldraht (0,05 mm Durchmesser) als Ersatz des Kohlenfadens in elektrischen Glühlampen praktisch zu verwenden, indem mehr als die Hälfte des Energieverbrauchs per Lichteinheit erspart wird. Bei normalem Betrieb verbraucht die Kerze 1,5 Watt. Unter diesen Umständen beträgt die Temperatur des leuchtenden Fadens etwa 1700°; bei höherer Temperatur wird das Tantal kristallinisch und unbrauchbar.

Das elektromotorische Verhalten des Tantals. Genaue Angaben über das Eigenpotential dieses Metalls liegen nicht vor.

Muthmann und Fraunberger[15]) erwähnen, daß eine frische Spaltbruchfläche des nach Weiß und Aichel[9]) erhaltenen Metalls gegen die $^1/_2$nKCl-Lösung den Potentialsprung $\varepsilon_h = -0{,}223$ Volt zeigte; sie bemerken aber dazu, daß diese einzige Bestimmung unsicher ist, weil das Metallstück von Schlacke durchsetzt war und sich zu diesen Versuchen nicht eignete.

v. Bolton[11]) gibt an, daß nach Messungen von v. Pirani reines Tantal in verdünnter Salpetersäure elektropositiver als Platin und elektronegativer als Silber ist und daß es deshalb in der Spannungsreihe zwischen beiden steht, und zwar dem Silber näher als dem Platin.

Diese Schlußfolgerung scheint aber nicht einwandfrei, weil sich das untersuchte Metall vielleicht im passiven Zustande befand und anderseits die Ionenkonzentration unbestimmt war.

Tantalanoden bedecken sich bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure mit einer starken Oxydschicht, welche keinen Strom hindurchläßt, auch wenn die Spannung 220 Volt beträgt.

Schaltet man daher an zwei in verdünnte H_2SO_4 tauchende Elektroden, deren eine aus Tantal, die andere aus Platin besteht, einen Wechselstrom ein, so wird er in pulsierenden Gleichstrom verwandelt. Die Zelle wirkt wie eine Grätzsche Aluminiumzelle. Ähnlich verhalten sich auch Niob und Vanadin.

Deshalb wurde die Anwendung von Tantal für Gleichrichter vorgeschlagen; es soll hohe anodische Spannnungen aushalten und einen günstigeren Wirkungsgrad als Aluminium besitzen.[16, 11])

Um zu zeigen, wie sehr die physikalischen Eigenschaften des Tantals durch Anwesenheit von fremden Substanzen beeinflußt werden, sei erwähnt, daß das von Moissan dargestellte Metall mit 0,5 Proz. C spröde und so hart war, daß es Glas und Quarz ritzen konnte. Auch das aluminiumhaltige Tantal von Goldschmidt zeigte ähnliche Eigenschaften. Das 0,5proz. C-haltige Metall besaß ein spezifisches Gewicht von 12,79, während die Dichte des Tantals von Berzelius 10,08 und desjenigen von Rosė 10,78 gegen 16,6 des reinen betrug.

Kolloidales Tantal ist von The Svedberg[56]) im Hochspannungslichtbogen durch Zerstäubung ebenso wie die anderen Elemente dieser Gruppe mit verhältnismäßig großem elektrischen Leitvermögen als Isobutylalkosol gewonnen worden. Das Sol ist im durchfallenden Liehte braunschwarz, im reflektierten schwarz und hält sich 1—2 Wochen. Lottermoser.

Chemisches Verhalten des Tantalmetalls (v. Bolton[11])). Das Verhalten von Ta gegen Wasserstoff wurde von v. Pirani[17]) untersucht. Beim Erhitzen auf Rotglut in einem langsamen, ganz reinen H_2-Strome absorbiert Tantaldraht dieses Gas und die Gewichtszunahme erreicht höchstens 0,3 Proz. Wird aber der Draht in einer Wasserstoffatmosphäre elektrisch zur Gelb- oder Weißglut gebracht, so beträgt die Gewichtszunahme 0,4 Proz., was einer Wasserstoffaufnahme des 740fachen Tantalvolums entspricht. Das mit Wasser-

stoff gesättigte Tantal behält die weiße metallglänzende Farbe des reinen Metalls, wird aber kristallinisch und spröde, und der spezifische Widerstand steigt auf das 1,7—2,1 fache des Anfangswertes, während sein Temperaturkoeffizient auf 0,1 Proz. herabgedrückt wird.

Bei heller Rotglut in luftleerem und fortwährend evakuiertem Raum gibt eine mit Wasserstoff beladene Spirale die Hauptmenge des Wasserstoffs ab, der zurückbleibende Rest, welcher etwa 0,1 Proz. des Metalls beträgt, entweicht erst innerhalb mehrerer Stunden beim Erhitzen auf so starke Weißglut, daß der Draht zu sintern anfängt. Das noch 0,1 Proz. Wasserstoff enthaltende Metall zeigt dieselben Eigenschaften wie das mit Wasserstoff gesättigte Tantal. Erst nach Entfernung des ganzen Wasserstoffs erhält der Draht wieder die Eigenschaften des reinen Metalls. Die vollkommene Entfernung des Wasserstoffs ist nur dann möglich, wenn das Metall lange im Schmelzen erhalten wird. Daraus wurde die Schlußfolgerung gezogen, daß der Wasserstoff, welcher leicht durch Glühen entfernt wird, okkludiert ist, während der hartnäckig festgehaltene Rest, welcher das 190 fache Volum des Metalls ausmacht, chemisch gebunden sein soll (v. Pirani[17]).

Zur Entscheidung dieser Frage wäre es nötig, den Vorgang nach derselben Methode zu untersuchen, welche Hoitsema bei dem Studium der Wasserstoffabsorption des Palladiums angewendet hat. Es sei noch erwähnt, daß das wasserstoffhaltige Tantal auch durch Erhitzen des $TaCl_5$, sowie bei der Reduktion des Tantalkaliumfluorids in einer Wasserstoffatmosphäre entsteht (v. Pirani). Auch bei gewöhnlicher Temperatur wird Wasserstoff vom Tantal aufgenommen. Eine Kathode aus Tantalblech, welche bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure verwendet wird, absorbiert etwa 0,3 Proz. Wasserstoff. Noch leichter legiert sich Wasserstoff mit Tantalpulver, welches auf dem Boden einer Platinschale liegt, die als Kathode dient.

Tantalmetall, in Klumpen oder in Form von dickem Draht oder von Blech, an der Luft erhitzt, nimmt erst bei 400° eine gelbe Farbe an, wird bei steigender Temperatur blau und bedeckt sich schließlich oberflächlich mit Ta_2O_5. Ganz dünner in Luft und Sauerstoff erhitzter Tantaldraht verglimmt mit weißem Licht und ohne Flamme. Ein Tantaldraht, welcher elektrisch in Weißglut erhalten wird, verbrennt in einer Sauerstoffatmosphäre, wenn der Druck des Gases höher als 20 mm (= 0,026 Atmosphäre) ist. Ist der Druck niedriger, so tritt keine Verbindung ein. Die Zersetzungsspannung des Pentoxyds beträgt also bei Weißglut 0,026 Atmosphären; unterhalb dieses Druckes geht also bei dieser Temperatur die Reaktion

$$Ta_2O_5 \rightleftarrows Ta_2 + O_5$$

vollständig von links nach rechts vor sich. Deshalb ist es möglich, reines Tantal nach der bewährten Methode von W. v. Bolton aus Oxyd zu erhalten (s. S. 844). Dadurch aber erscheint die Annahme v. Boltons, daß das Tetroxyd elektrolytisch gespalten wird, überflüssig; der elektrische Strom wirkt wahrscheinlich nur thermisch. Merkwürdig ist dann aber, daß bei Anwendung von Gleichstrom die vollständige Zerlegung der Tetroxydstäbchen nicht erzielt wurde.

In der Glühhitze absorbiert das Tantal Stickstoff und wird dabei mattgrau und sehr brüchig. Moissan fand, daß sein kohlenstoffhaltiges Tantal bei 1200° nicht in Nitrid verwandelt wird. Das mit der äquivalenten Menge Schwefel innig gemischte Tantal vereinigt sich, im Reagenzglas erhitzt, unter

Feuer-Erscheinung zu einem schwarzen Körper, welcher durch siedende Salpetersäure unter Bildung von Tantalsäure zerlegt wird. Ähnlich verhält sich eine Mischung von Tantal und Selen. Das schwarze Produkt läßt sich, wie die Schwefellegierung, zu Blech auswalzen, und wird an der Luft unter Selenwasserstoffentwickelung langsam zerlegt. Ein schwarzer Körper entsteht auch durch Erhitzen von Tantal mit Tellur und aus dem Produkt entwickelt sich an der Luft Tellurwasserstoff.

Wahrscheinlich liegen in diesen Körpern chemische Verbindungen vor, deren Zusammensetzung aber unbekannt ist, da sie in einem Überschusse des Metalls gelöst sind. Tantal legiert sich leicht mit Kohlenstoff und bei 1 Proz. Gehalt wird es sehr spröde; bei 0,5 Proz. C ist es, entgegen Moissan, härter als das reine Metall, aber noch duktil.

Die Einwirkung der Halogene auf Tantal wurde von Moissan[2]) untersucht; er fand, daß das (sein) Metall von Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Glüherscheinung angegriffen wird. Chlor wirkt bei 150° noch schwach, bei 250° unter Glüherscheinung ein. Brom greift das Metall erst bei Rotglut, und Jod kaum bei 600° an. Er fand ferner, daß Ta in der Hitze auf Stickoxyd, SO_2, auf Phosphorsäure- und Jodsäureanhydrid, auf Arsensäure und auf die Bioxyde des Pb und Mn stark reduzierend wirkt.

Ob diese Angaben, welche sich auf das 0,5 Proz. C-haltige Tantal beziehen, auch für das reine Metall gültig sind, ist noch zu untersuchen. Moissan gibt z. B. an, daß sein Metall von kochender konzentrierter Schwefelsäure langsam gelöst wird, während nach v. Bolton kompaktes Tantal von kochender Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Königswasser oder von Gemischen dieser Säuren kaum angegriffen wird. Flußsäure löst hingegen reines Tantal, obschon sehr träge, auf, mit lebhafter Wasserstoffentwickelung dagegen, wenn es in Berührung mit Platin gebracht wird. Diese auch bei anderen Metallen wohlbekannte Erscheinung bedarf keiner Erklärung.

Die gesonderte Stellung der Flußsäure unter den anderen Säuren muß, wie beim Niob, in der durch Fluorkomplexbindung besonders niedrigen Metallionenkonzentration der Lösung gesucht werden. Daneben kann aber auch die Löslichkeit der entstandenen Produkte eine Rolle spielen. Von den Alkalilaugen wird Tantal weder in der Kälte noch in der Siedehitze angegriffen, es zerfällt aber durch Einwirkung schmelzender Alkalien zu kristallinischen Klumpen.

Im allgemeinen verhält sich das Tantal wie ein edles Metall, es zeigt fast dieselben Reaktionen wie Niob, scheint aber träger als dieses zu reagieren. Das feinverteilte Metall ist reaktionsfähiger. Zu erwähnen ist z. B., daß Wasser durch glühendes Tantalpulver mit so lebhafter Reaktion zerlegt wird, daß der entwickelte Wasserstoff mit langen Flammen brennt.

Legierungen des Tantals. Beim Zusammenschmelzen des Eisens mit 6—10 Proz. Tantal entsteht ein duktiler harter Regulus. Es übt also auf Eisen denselben Einfluß wie das Vanadin. Mit Molybdän und Wolfram gibt Tantal Legierungen in jedem Verhältnis. Bei hohem Mo-Gehalt sind die Legierungen hart und spröde, duktil dagegen, wenn sie weniger als 5 Proz. Mo oder W enthalten (v. Bolton[11])). Auch Berzelius[1]) scheint eine Legierung mit Wolfram erhalten zu haben. Smith und Maas haben auch durch Erhitzen von Ta_2O_5 mit Magnesiumpulver im Wasserstoffstrome ein braunschwarzes Produkt mit 3,5 Proz. Mg gewonnen.[7]) Tantal legiert

sich leicht mit Aluminium. Aluminiumhaltig waren die Produkte, welche Smith und Maaß[7]) und Goldschmidt und Vautier[10]) durch Reduktion der Tantaloxyde erhalten hatten. Das aluminothermisch dargestellte Al-haltige Tantal war hart und spröde. Eine Verbindung des Tantals mit Aluminium von der Zusammensetzung $TaAl_3$ hat Marignac[5]) als kristallinisches, metallglänzendes, eisengraues Pulver erhalten, als er den durch Reduktion des Kaliumtantalfluorids mit Aluminium entstandenen Regulus mit Salzsäure behandelte. Das zurückbleibende Pulver vom spezifischen Gewicht 7,02 wird von Salpetersäure, Königswasser und verdünnter Schwefelsäure kaum, von kochender Salzsäure nur oberflächlich angegriffen.

Legierungen mit Silber oder Quecksilber konnten nicht erhalten werden.

Verbindungen des Tantals mit unbestimmter Wertigkeit.

Tantalnitride entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf glühendes Pentoxyd (Rose[4, 8])), durch Glühen von Ta_2O_5 in Cyangas (Rose[18a])), sowie bei der Reduktion des Ta_2O_5 durch Zusammenschmelzen desselben mit Kohle und Soda, wobei der Luftstickstoff in Reaktion tritt (Joly[19])), endlich auch durch Einwirkung von Ammoniakgas auf $TaCl_5$ (Rose[18a, 20]), Joly[19])). Reine Nitride konnten nur auf letztere Weise erhalten werden; ihre Formeln wurden von Joly bestimmt.

Ta_3N_5. Läßt man gasförmigen Ammoniak auf $TaCl_5$ einwirken, das so schwach erhitzt wird, daß sich NH_4Cl eben verflüchtigt, so erhält man eine amorphe, rote, voluminöse Masse von nicht konstanter Zusammensetzung. Das gepulverte, in einem NH_3-Strom zur Rotglut erhitzte Produkt geht aber in Ta_3N_5 über, welches ein lebhaft rotes, amorphes Pulver darstellt. Es entwickelt beim Schmelzen mit KOH Ammoniak; an der Luft erhitzt, geht es unter Glühen in Ta_2O_5 über; bei mäßiger Hitze reduziert es unter Stickstoffentwickelung das Kupferoxyd. Nach Maßgabe der Zersetzungen ist Ta + - und N — -polar gegeneinander.

TaN entsteht aus dem Vorigen durch starkes Weißglühen, in trockenem NH_3. Amorphes, schwarzes Pulver, das von Säuren, mit Ausnahme von HNO_3 und H_2F_2-Mischung, nicht angegriffen wird. Nach Joly war das von Rose durch Einwirkung von NH_3 auf $TaCl_5$ erhaltene und von ihm zuerst als Metall angesehene Produkt eine Mischung der beiden Nitride.

Tantalcarbid. Durch Zusammenschmelzen von 6 Teilen Ta_2O_5, 1 Teil Na_2CO_3 und 1 Teil Kohle entsteht, wie beim Niob, eine Mischung von Carbid und Nitrid, welche, wenn die Schmelzung bei der Schmelztemperatur des Stahls ausgeführt wird, die Zusammensetzung $10TaC \cdot 1TaN$ besitzt. Bei der Schmelztemperatur des Nickels (ca. 1480°) bilden sich dagegen lange, messinggelbe, glänzende, feine Nadeln, deren Tantalgehalt der Zusammensetzung des Carbids TaC entspricht.

Ähnliche, noch schöner ausgebildete Kristalle wurden direkt in analoger Weise aus dem Tantalit von Limoges erhalten. Auch das Nitrid TaN wird durch Erhitzen im Kohlenstofftiegel auf die Schmelztemperatur des Nickels teilweise in Carbid verwandelt (Joly[19])). Wahrscheinlich war der Kohlenstoff des von Moissan im elektrischen Ofen gewonnenen Tantals in Carbidform vorhanden.

Verbindungen des zwei- (?), drei- (?), vierwertigen Tantals.

Während es beim Niob möglich ist, durch Reduktion der Niobsäure Verbindungen des dreiwertigen Elements in gelöster Form darzustellen, ist dies beim Tantal nicht der Fall. Auch auf trockenem Wege konnten Halogenverbindungen TaX_3 nicht erhalten werden.

Die Beständigkeit der niederen Oxydationsstufen ist beim Tantal, in Anbetracht des hohen Atomgewichts, auf ein Minimum gesunken, so daß der einzige mit Sicherheit bekannte Vertreter dieser Verbindungen das Bioxyd TaO_2 ist. Dazu kommt vielleicht noch das Sulfid TaS_2.

Hermann[21]) hat zwar durch Reduktion des Kaliumtantalfluorids mit Kalium, ein schwarzes, abfärbendes, an der Luft wie Zunder verbrennbares Pulver, vom spezifischen Gewicht 7,35, erhalten, dem er die Formel TaO zugeschrieben hat; gegen die Existenz dieses Oxyds wurden aber Zweifel erhoben, da das erhaltene Produkt vermutlich eine Mischung von Metall mit TaO_2 war.

Noch zweifelhafter scheint die von Hermann in dem Columbit angenommene Existenz des Oxyds Ta_2O_3.

Tantaldioxyd, TaO_2. Beim starken Glühen von Ta_2O_5 im Kohletiegel wird das mit den Kohlewänden nicht in Berührung kommende Ta_2O_5 in eine tiefgraue ungeschmolzene Masse umgewandelt, die durch Schleifen Metallglanz annimmt und Glas ritzen kann. Das durch Zerreiben entstandene dunkelbraune Pulver wird von Säuren nicht angegriffen, von schmelzendem KOH aber in Kaliumtantalat verwandelt. Bei Rotglut geht es an der Luft in Ta_2O_5 über. Diese Oxydation findet mit Salpeter unter Verpuffung statt. Die zur Umwandlung in Ta_2O_5 absorbierte Sauerstoffmenge beträgt 3,50 bis 4,20 Proz., was dazu führte, der Substanz die Formel TaO_2 zuzuschreiben (theoretisch: 3,56 Proz.) (Berzelius[1, 25]), Rose[22])). Dieselbe Substanz soll auch in analoger Weise von Ekeberg[23]) hergestellt in Form einer harten, grauen, metallglänzenden Masse und von Hatchett[24]) als ein schwarzes Pulver erhalten worden sein. Die für die Metallbereitung von v. Bolton[11]) dargestellten Stäbchen bestanden ebenfalls aus TaO_2 (siehe S. 844). Nach Smith und Maas[7]) entsteht endlich dieselbe Substanz durch Reduktion des Tantalpentoxyds mit Magnesium und bildet eine bräunlichschwarze Masse, die von Chlor unter Bildung eines weißen Sublimats angegriffen wird. Nach Berzelius kommt das TaO_2 als Bestandteil eines Tantalits von Kimito auch in der Natur vor.

TaS_2 (?) soll sich durch Erhitzen von Ta_2O_5 im CS_2-Strom zur Weißglut (Rose[26a])) oder durch Einwirkung von H_2S auf stark erhitzten $TaCl_5$-Dampf oder beim Überleiten von H_2S über glühendes Ta_2O_5 bilden (Rose[26a])). In letzterem Falle ist aber die Umwandlung unvollständig. Am besten wird es nach der ersten der angegebenen Methoden dargestellt. Das Sulfid soll außerdem durch Verbrennung des Tantals in Schwefeldampf entstehen. Nach Moissan[2]) reagierte aber sein kohlenstoffhaltiges Tantal mit Schwefeldampf nicht. Dieselbe Zusammensetzung wie das Rosesche Sulfid besaßen (Marignac[27])) die von Berzelius[25]) und von Hermann[28]) erhaltenen Produkte. Die unter verschiedenen Umständen dargestellten Schwefelverbindungen zeigen aber so verschiedenes Aussehen und so abweichende Eigenschaften, daß Rose[26a]) zu der Annahme neigte, daß es sich um verschiedene Substanzen handle. Da aber die von verschiedenen Forschern erhaltenen Produkte konstante Zusammen-

setzung besitzen, ist es immerhin möglich, daß die Unterschiede auf physikalische Ursachen zurückzuführen sind.

Das Tantaldisulfid bildet eine grauschwarze Masse, die durch Zusammenpressen graphitisches Aussehen annimmt und beim Reiben im Mörser messingglänzend wird, oder es besteht aus messinggelben Krusten. Es verbrennt an der Luft unter Bildung von SO_2 und schwefelsäurehaltigem Tantalpentoxyd, und, im H_2-Strom erhitzt, bildet es H_2S. Einige Produkte werden von Chlor schon in der Kälte, andere erst beim Erwärmen unter Bildung von $TaCl_5$ und Chlorschwefel angegriffen. Weder durch Zusammenschmelzen mit Na_2CO_3 und Schwefel, noch durch Einwirkung von Kaliumpolysulfidlösung entstehen lösliche Sulfosalze. Die KOH-Schmelze liefert Kaliumsulfid und Kaliumtantalat. Es wird von kochendem HCl kaum, von kaltem HNO_3, von H_2F_2, H_2SO_4, sowie von einer Mischung von HNO_3 und HF wenig angegriffen. Es wird aber von kochender Salpetersäure und von Königswasser vollständig zu Tantalsäure und H_2SO_4 oxydiert.

Verbindungen des fünfwertigen Tantals.

Fast alle Verbindungen des Ta gehören zu dieser Klasse.

Das $Ta^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$-Ion ist nicht bekannt und scheint auch in nachweisbarer Konzentration nicht existenzfähig zu sein. Sucht man z. B. die auf trockenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen der Form TaX_5 in Wasser zu lösen, so tritt Hydrolyse ein unter Bildung von Tantalsäure oder ihren Verbindungen. Die einzigen beständigen Ionen des Tantals sind die komplexen Anionen der Fluo- und der Fluoxytantalate $(TaF_n)^{(n-5)'}$ und $(TaOF_n)^{(n-3)'}$ und diejenigen der Tantalsäuren. Charakteristisch für das Tantal ist die Tendenz, mit den Halogenen Verbindungen vom Typus TaX_5 zu geben, und die geringere Neigung, Oxyhaloide, welche dagegen beim Niob und Vanadium häufiger vorkommen, zu bilden. Ta_2O_5 zeigt, wie Nb_2O_5, den Charakter eines sehr schwachen Säureanhydrids.

Da durch Einwirkung von $HClO_4$ oder H_2SO_4 auf Tantalate oder durch direkte Einwirkung von Säuren auf Ta_2O_5-Hydrate saure Lösungen des Ta_2O_5 entstehen, aus welchen durch Ammoniak wieder das Hydrat gefällt wird, konnte die Schlußfolgerung gezogen werden, daß Ta_2O_5 auch als schwache Basis fungieren kann. Nicht ausgeschlossen ist jedoch die Möglichkeit, daß Ta_2O_5 sich an die verschiedenen Säuren-Anionen einfach unter Bildung von komplexen Säuren addiert oder daß sich sauerstoffhaltige Tantalkationen, wie das Uranyl und dergl., bildet.

Im allgemeinen zeigt Ta^V dasselbe Verhalten wie Nb^V.

Tantalfluoride. Das Tantalpentafluorid konnte in reiner Form nicht isoliert werden; doch kann man leicht Lösungen herstellen, aus welchen Doppelsalze des TaF_5 mit anderen Metallfluoriden gewonnen werden können. Lösungen des TaF_5 entstehen durch Einwirkung von Flußsäure auf metallisches Tantal[1, 11, 25, 26b]) oder auf Tantalsäurehydrate.[25, 26b]) Auch geglühtes Ta_2O_5 löst sich, wenn auch nicht so leicht wie das Hydrat[6]), in Flußsäure auf. Durch Einengen dieser Lösungen im Vakuum oder beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen wurden von Marignac[27]), Rose[26b]) und Berzelius[25]) kristallisierte Verbindungen erhalten, welche nach diesen Forschern als Tantalfluorid oder als Verbindungen desselben mit Tantalsäure oder mit H_2F_2 betrachtet wurden. Es fehlen aber genügende Angaben, um diesen Stoffen bestimmte Formeln zuschreiben zu können.

Aus diesen Lösungen wird von H_2SO_4, H_2S und K_2SO_4 keine Fällung hervorgerufen, dagegen wird durch überschüssiges Ammoniak die Tantalsäure quantitativ gefällt. Durch Eindampfen der Lösung und darauffolgendes Glühen des Rückstands kann dagegen die Tantalsäure nicht quantitativ erhalten werden, indem Tantalfluorid viel flüchtiger als Niobfluorid ist. Es entweicht sowohl beim Eindampfen der Lösung wie beim Glühen des Rückstands. Rose hat in maximo einen Verlust von 31,25 Proz. beobachtet. Es soll aber nicht möglich sein, selbst durch wiederholtes Eindampfen mit Flußsäure, das ganze Tantal zu verflüchtigen (?). Beim Zusatz von H_2SO_4 wird die Verflüchtigung beim Eindampfen auf ca. 1 Proz. verringert.

Fluotantalate. Aus den flußsauren Lösungen werden durch Metallfluoride die Fluotantalate erhalten, in denen das Verhältnis $TaF_5 : M^IF$ verschiedene Werte annehmen kann.

Die Lösungen dieser Doppelfluoride zeigen andere Reaktionen als diejenigen der Tantalate (Pennington[6]), so daß recht beständige komplexe Anionen $(TaF_n)^{(n-5)'}$ angenommen werden müssen. Gewöhnlich sind diese Fluoride in wäßriger Lösung mehr oder weniger hydrolytisch gespalten, indem sie Oxyfluoride oder Oxyde bilden. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Verbindungen wurden von Berzelius[25]), Rose[26b]) und Marignac[27]) ausgeführt. Letzterer konnte mit Hilfe dieser Verbindungen das Tantal von Niob trennen (s. S. 790), sowie auf Grund von Isomorphieerscheinungen von entsprechenden Fluorverbindungen das Atomgewicht des Tantals bestimmen. Es ist auch zuletzt gelungen, ganz reine Tantalpräparate durch Anwendung von Fluotantalaten darzustellen, wozu jahrelange und sehr schöne Untersuchungen in Smiths Laboratorium ausgeführt wurden[55]) (Balke[29])). Neuerdings wurden von Clarence W. Balke[29]) die älteren Angaben über diese Substanzen einer Revision unterworfen, wobei die Ergebnisse von Marignac im allgemeinen bestätigt wurden, und neue Doppelsalze, darunter einige von einem neuen Typus, dargestellt wurden. Es ergab sich jedoch, wie auch Smith hervorgehoben hat[55]), daß TaF_5 mit jedem der Metallfluoride CsF, RbF, NaF, NH_4F etc. mehrere Doppelsalze in verschiedenen Verhältnissen zu bilden vermag, so daß die Darstellung von reinen Fluotantalaten von bestimmter Zusammensetzung nicht so leicht ist, wie man glaubte. Deshalb sind auch die aus der Analyse des K- und des NH_4-Fluotantalats von Marignac abgeleiteten Werte des Tantalatomgewichts nicht einwandfrei. Von Balke wurden auch Doppelfluoride mit Methylamin, Äthylamin, Triäthylamin, Chinolin und Pyridin erhalten, von denen nur die Pyridinsalze näher beschrieben wurden. Nach diesem Forscher sind von allen bekannten Fluotantalaten das $2KF \cdot TaF_5$ und das $3NaF \cdot TaF_5$ diejenigen, welche in reinster Form erhalten werden können.

Fluotantalate, $M^IF \cdot TaF_5$ (Balke[29])). Zur Darstellung dieser Salze diente eine TaF_5-Lösung, die aus ganz reiner Tantalsäure hergestellt wurde.

$NaF \cdot TaF_5$ wurde aus der Mutterlauge des Salzes $2NaF \cdot TaF_5$ in glänzenden, würfelförmigen Kristallen des regulären Systems erhalten.

$LiF \cdot TaF_5 \cdot 2H_2O$ monokline Kristalle $a:b:c = 0{,}5703:1:1{,}6235$; $\beta = 87^0, 46'$.

$CsF \cdot TaF_5$ rhomboedrische glänzende Kristalle, welche aus HF-haltigem Wasser umkristallisiert werden können. $c = 1{,}0467$.

$C_5H_5N \cdot HF \cdot TaF_5$ entsteht aus der Lösung von $3(C_5H_5N \cdot HF) \cdot 2TaF_5 \cdot 2H_2O$ in starkem HF und bildet lange feine Nadeln.

$3(C_5H_5N \cdot HF) \cdot 2TaF_5 \cdot 2H_2O$, von dessen Typus kein anderes Fluotantalat bekannt ist, wurde aus der schwachsauren Lösung der entspr. Fluoride von Balke in hexagonalen Kristallen ($e = 1{,}6259$) erhalten. Das frisch erhaltene Salz ist in H_2O, C_2H_5OH, CH_3OH, C_5H_5N, und in heißem $C_6H_5NO_2$ löslich.

Fluotantalate, $2M^IF \cdot TaF_5$ und $M^{II}F_2 \cdot TaF_5$. Die Mehrzahl der bekannten Fluotantalate lassen sich auf diesen Typus zurückführen, welcher bei Niob und Antimon ebenfalls auftritt.

$2NaF \cdot TaF_5 \cdot H_2O$. Aus der flußsauren Lösung des Natriumtantalats scheidet sich beim langsamen Verdunsten zuerst das Salz $3NaF \cdot TaF_5$ und dann aus der an TaF_5 reicheren Lauge das genannte Salz in achteckigen Tafeln des rhombischen Systems aus. Einmal wurde es auch in Kristallwarzen erhalten. In wäßriger Lösung scheint es z. T. zu zerfallen, weil aus ihr $3NaF \cdot TaF_5$ entsteht. Aus dieser Tatsache und aus der Darstellungsweise scheint hervorzugehen, daß die Stabilität von $2NaF \cdot TaF_5$, oder $(TaF_7)''$ in Lösung durch einen Überschuß von TaF_5 gefördert wird gemäß einer Verschiebung des Gleichgewichts

$$6Na_2TaF_7 \rightleftarrows 4Na_3TaF_8 + 2TaF_5.$$

Das Salz verliert unter 100^0 sein Kristallwasser und erleidet von 120 bis 150^0 keinen weiteren Gewichtsverlust (Marignac[27]), Balke[29])).

$2KF \cdot TaF_5$ entsteht beim Hinzusetzen von KOH zu einer warmen Lösung der Tantalsäure in Flußsäure. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung aus (Berzelius[25])). Besser wird es nach der Methode von Marignac[27]) dargestellt, indem man zu der warmen Lösung des Tantalsäurehydrats in H_2F_2 Kaliumfluorid zusetzt, oder Tantalsäurehydrat mit KHF_2 digeriert und die konzentrierte Lösung abkühlt. Die Darstellung dieses Salzes ist deshalb besonders wichtig, weil mit ihrer Hilfe das Tantal von Niob und Titan (E. Smith[30])) getrennt werden kann. Die Methode von Marignac scheint noch die beste zu sein.

$2KF \cdot TaF_5$ bildet feine Nädelchen des rhombischen Systems und ist mit dem entsprechenden Fluoniobat isomorph. Die Angaben über das Verhalten des Salzes beim Erhitzen sind einander widersprechend. Nach Berzelius kann es ohne Zersetzung geglüht werden, während es nach Rose[26b]) unter Rauchentwicklung zu einer blaugefärbten Masse schmilzt, die später unschmelzbar wird und alkalisch reagiert. Balke gibt an, daß es beim Erhitzen zuerst dekrepitiert, dann zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt. Durch Einwirkung von Wasser wird es unter Zersetzung gelöst. Aus der wäßrigen Lösung scheidet sich beim Kochen ein unlösliches Pulver ab, welches nach Entfernung der Mutterlauge durch fortgesetztes Kochen mit immer erneuten Mengen reinen Wassers eine Substanz zurückläßt, welche der Formel $Ta_2O_5 \cdot 2(2KF \cdot TaF_5)$ (Marignac) annähernd entspricht. Die Bildung dieses Zersetzungsprodukts stellt eine sehr empfindliche Reaktion dar, um kleinere Mengen von Kaliumfluotantalat in Kaliumfluoxyniobat nachzuweisen, indem diese Salze gleichzeitig aus den Mischungen von Niob- und Tantalsäure entstehen. Die Wasserlöslichkeit des $2KF \cdot TaF_5$ konnte infolge der eintretenden Zersetzung nicht genau bestimmt werden. In schwach mit H_2F_2 angesäuertem Wasser wird nach Marignac bei 15^0 1 Teil des Salzes von 200 Teilen Wasser gelöst. Bei Gegenwart von H_2F_2 wird die Löslichkeit stark erhöht. Durch NaOH wird aus den wäßrigen Lösungen Tantalsäure ausgeschieden. Pennington[9]) hat die Reaktionen dieser Lösungen untersucht und fand, daß sie sich von denen der Tantalat-

lösungen unterscheiden. Mit Gallusgerbsäure zeigt sich z. B. eine gelbe, dann ziegelrot werdende Färbung und mit unterschwefliger Säure entsteht nach einiger Zeit ein Niederschlag. Farbenreaktionen dieses Doppelsalzes in H_2SO_4-Lösung wurden auch von Levy[31]) (s. S. 796) und neuerdings genauer von Hall und Smith[32]) studiert, um die Elemente Ta, Nb, Ti, Sn und W untereinander nachzuweisen.

Durch Elektrolyse der Lösung dieses Salzes erhielt Pennington[6]) geringe Mengen von Tantalsäurehydrat.

$KF \cdot HF \cdot TaF_5$ (?) soll nach Berzelius[25]) aus Lösungen, die einen Überschuß an H_2F_2 enthalten, entstehen. Diese Angabe wurde aber von Marignac nicht bestätigt.

$2NH_4F \cdot TaF_5$ entsteht auf Zusatz von Fluorammonium zu siedenden Lösungen von Tantalsäurehydrat in Fluorwasserstoffsäure. Es bildet dünne, rechteckige Tafeln oder platte Nadeln des tetragonalen Systems, welche in Wasser sehr leicht löslich sind. Es kann bei 100° ohne Zersetzung getrocknet werden; nach längerer Zeit verändert es sich langsam unter Trübung; in der Glühhitze gibt es NH_4F und etwas TaF_5 ab. Es kann aus wäßriger Lösung umkristallisiert werden, aber beim längeren Erhitzen der Lösung tritt Zersetzung unter Abscheidung eines pulvrigen Niederschlags, wie bei dem Kaliumsalze, ein (Berzelius[25]), Marignac[27])). Dieses Salz kann schwer in ganz reinem Zustand erhalten werden (Balke[29])).

$2RbF \cdot TaF_5$. Kleine weiße Nadeln, deren wäßrige Lösung wie diejenige des Kaliumsalzes in der Wärme zersetzt wird. 1 Tl. ist etwa in 40 Tl. H_2O löslich (Balke[29])).

$2CsF \cdot TaF_5$. Kleine Nadeln, welche wegen der Tendenz, in das 1:1 Salz überzugehen, aus Wasser nicht umkristallisiert werden können. Es ist viel mehr löslich als das Kaliumsalz (Balke[29])).

$ZnF_2 \cdot TaF_5$ wurde durch Zusatz von Zinkoxyd zur Lösung von Ta_2O_5 in einem Überschuß von Flußsäure dargestellt. Kristallinische Masse oder rhombische Tafeln. Infolge großer Löslichkeit ist es schwer, aus der sirupösen Lösung reine Kristalle zu erhalten. Die Kristalle sind wasserhaltig und zerfließlich. Nach langem Liegen in trockener Luft entspricht ihre Zusammensetzung der Formel $TaF_5 \cdot ZnF_2 \cdot 7H_2O$ (Marignac[27])).

$CuF_2 \cdot TaF_5 \cdot 4H_2O$ entsteht wie das Zinksalz als Kristallbrei; schwieriger ist es in blauen, durchsichtigen, rhombischen Kristallen zu erhalten. Es ist außerordentlich leicht löslich und daher zerfließlich. Bei 100° verliert es unter Zersetzung einen Teil seines Wassers (Marignac[27])).

Fluotantalate, $M^IF:TaF_5 > 2$.

$3NaF \cdot TaF_5$ bildet sich durch Umkristallisieren der wäßrigen Lösung von $2NaF \cdot TaF_5$, sowie auf Zusatz von NaOH zu einer flußsauren Lösung von Tantalsäure. Körnige oder nadelförmige Kristalle (Berzelius[25]), Rose[26b]), Marignac[27])). Orthorhombische Prismen $a:b:c = 0{,}6017:1:0{,}2799$. Es ist bei 25° in 20,5—20,9 Teilen Wasser löslich (Balke[29])).

$15CsF \cdot TaF_5$ bildet sich aus CsF-haltigen Lösungen von TaF_5. Schöne weiße, in Wasser nicht leicht lösliche Nadeln. Es kann unzersetzt umkristallisiert werden und ist sowohl in warmer Lösung als bei 125° beständig (Pennington[6])). Dieses Salz von so ungewöhnlicher Formel wurde bei der Untersuchung von Balke[29]) nicht erhalten.

Nach Berzelius sollen auch Magnesium- und Calciumfluotantalate existieren. Marignac konnte jedoch kein Magnesiumsalz erhalten. Schließ-

lich hat Balke[29]) die Existenz eines Ammonium- und eines Rubidiumfluotantalats, welche mehr Tantal enthalten als der Formel $2M^IF \cdot TaF_5$ entspricht, und welchen annähernd die Formel $3RbF \cdot 2TaF_5$ und $3NH_4F \cdot TaF_5$ zukommen, wahrscheinlich gemacht.

Fluoxytantalate. Diese Salze können nicht wie die entsprechenden Niobverbindungen aus flußsauren Lösungen von Ta_2O_5 durch Zusatz von Metallfluoriden erhalten werden, weil in solchen Lösungen vorwiegend TaF_5 enthalten ist, so daß die Doppelsalze des letzteren resultieren.

Nur die direkte Bildung des komplexen Fluoxysalzes aus Tantalsäure unter Ausschluß von freier Flußsäure ist möglich. Das scheint darauf hinzuweisen, daß die Lösung des freien $TaOF_3$ nicht existenzfähig ist. Selbst in den Doppelsalzen ist das Oxyfluorid sehr unbeständig, indem z. B. die Lösung des Ammoniumsalzes beim Kochen unter Bildung eines Niederschlags, wahrscheinlich Ta_2O_5, zersetzt wird, während in Lösung Fluotantalat bleibt. Das Kaliumsalz wird sofort in Berührung mit Wasser in ähnlicher Weise verändert. Der genannte Unterschied im Verhalten des NH_4- und K-Salzes deutet darauf hin, daß die Zersetzung nicht einfach nach der Gleichung $5TaOF_3 \longrightarrow Ta_2O_5 + 3TaF_5$ verläuft, sondern daß es sich um Hydrolyse des schwachen Anions $(TaOF_3)F_3'''$ handelte. Die Konzentration der hydrolytisch gebildeten OH'-Ionen wird beim NH_4-Salz stets kleiner sein als beim K-Salz, so daß bei ersterem das Löslichkeitsprodukt des Ta_2O_5 erst bei höherer Temperatur, d. h. weiter fortgeschrittener Hydrolyse, erreicht wird. Diese Erklärung würde auch keine prinzipielle Änderung erleiden, wenn der ausgeschiedene Stoff nicht Ta_2O_5, sondern ein basisches Salz ist. Die Fluoxysalze sind besonders interessant, weil sie die Analoga bekannter Niobverbindungen bilden und, wie letztere, Isomorphien mit Fluosalzen anderer Elemente zeigen. So ist z. B. $TaOF_3 \cdot 3NH_4F$ nicht nur mit $NbOF_3 \cdot 3NH_4F$, sondern auch mit $Me^{IV}F_4 \cdot 3NH_4F$. (Me^{IV} = Zn, Si, Ti) isomorph. Dasselbe gilt wahrscheinlich auch für $TaOF_3 \cdot 3NH_4F \cdot HF$, $NbOF_3 \cdot 3KF \cdot HF$ und $SnF_4 \cdot 3KF \cdot HF$.

$3NH_4F \cdot TaOF_3$ bildet sich beim Auflösen von Tantalsäurehydrat in einer konzentrierten heißen Lösung von Fluorammonium und scheidet sich beim Abkühlen in großen durchsichtigen Oktaedern des regulären Systems aus. Es ist in sehr wenig kaltem Wasser unzersetzt löslich, in der Siedehitze aber scheidet es aus der Lösung einen weißen amorphen Niederschlag (?) ab. Die vom Niederschlage getrennte Lösung läßt durch Abkühlen eine Mischung von $2NH_4F \cdot TaF_5$ und von Fluoxytantalat ausfallen. Es wurden isomorphe Mischungen dieses Salzes mit dem entsprechenden Niobsalze erhalten (Joly[19])). Die Existenz des $3NH_4F \cdot TaOF_3$ kann aber als entscheidend festgestellt nicht angesehen werden, weil keine analytische Angabe hierüber existiert (Balke[29])).

$3NH_4F \cdot HF \cdot TaOF_3$. Die Mutterlauge der vorigen Verbindung entwickelt beim Eindampfen Ammoniak, wird stark sauer und scheidet beim Abkühlen kleine lamellenförmige Kristalle ab, deren wäßrige Lösung sauer reagiert und auch beim Kochen beständig ist (Joly[19])).

$3KF : TaOF_3$ (?). Wird zu einer konzentrierten kochenden Lösung von Tantalsäure in überschüssigem Fluorammonium K_2CO_3 bis fast zur Sättigung zugesetzt, so scheiden sich beim Abkühlen große reguläre durchsichtige Oktaeder ab, welchen die angegebene Formel zugeschrieben wurde, weil diese Kristalle in Berührung mit Wasser unter Bildung eines unlöslichen tantal-

säurereichen Rückstands zerfallen. Sie konnten aber nicht analysiert werden (Joly[19]).

Auch das schon (S. 853) erwähnte unlösliche Zersetzungsprodukt des Kaliumtantalfluorids $Ta_2O_5 \cdot 2(2KF \cdot TaF_5)$ wurde als Oxyfluorid betrachtet und diese Annahme wird durch den Umstand gestützt, daß das Produkt in Wasser ganz unlöslich ist, während dies nicht der Fall wäre, wenn eine Mischung von Tantalsäure und $2KF \cdot TaF_5$ vorläge. Daß hier eine Mischung von anderen unlöslichen Körpern vorliegt, ist aber nicht ausgeschlossen.

Tantalpentachlorid, $TaCl_5$, entsteht schon bei etwa 200° durch Einwirkung von Chlor auf metallisches Tantal (Berzelius[25]), Moissan[2])), auf das Nitrid, Carbid[19]), Sulfid[26a]) oder auf das kohlehaltige Produkt, welches sich durch Glühen von Ta_2O_5 mit Zucker oder Stärke unter Luftabschluß bildet (Rose[33])).

Nach Rose soll $TaCl_5$ in der Hitze mit CO unter Bildung von blasigem Ta_2O_5 reagieren. Diese Reaktion ist aber nicht so genau studiert, um die Wirkung des CO auf $TaCl_5$ einwandfrei darstellen zu können; nach Rose soll dabei keine Kohleabscheidung stattfinden.

Tantalchlorid entsteht auch durch Einwirkung von ganz trockenem ClC_4 auf geglühtes Ta_2O_5. Diese Angabe von Demarçay[34]), welche von Delafontaine und Linebarger[35]) bestritten wurde, ist neuerdings von Hall und Smith[32]) mit Sicherheit bestätigt worden, so daß die von Delafontaine und Linebarger vorgeschlagene Trennungsmethode von Niob- und Tantalsäure (s. S. 799) nicht anwendbar ist. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit aber wird das Chlorid teilweise in das Oxyd verwandelt, welches in dem geschmolzenen Chlorid aufgelöst bleibt und bei der Sublimation des Chlorids als glasige Masse zurückbleibt. Das entstandene Rohchlorid läßt sich leicht von CCl_4 trennen. Diese Darstellungsmethode scheint sehr vorteilhaft zu sein.[32]) Auch PCl_5 verwandelt beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre auf 180—200° Ta_2O_5 in $TaCl_5$ (Pennington[6])). Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Ta_2O_5 entsteht ebenfalls $TaCl_5$ (Roy D. Hall[34])).

Eigenschaften (Berzelius[25]), Rose[4, 18a]), Hermann[36])). $TaCl_5$ ist eine gelbe Substanz, die durch Umschmelzen oder Sublimieren kristallinische Gestalt annehmen kann, und an feuchter Luft rasch unter Bildung von HCl und Tantalsäure zersetzt wird. Es sublimiert leicht im CO_2-, Cl_2- und CS_2-Strom. Die Sublimation beginnt schon bei 144° (Hermann[36])).

Schmelzpunkt 211,3° (Deville und Troost[37])), 221° nach Rose[5b]).

Siedepunkt 241,6° bei 753 mm Druck.[37])

Die Dampfdichte (auf Luft bezogen) bei 360° beträgt 12,8 (theoretisch für $TaCl_5$, 12,5) Ta = 182 (Deville und Troost[33])). Die Dampfdichte ändert sich normal mit der Temperatur, die Substanz erfährt also keine Zersetzung. Es wird weder durch Überleiten seines Dampfes über Tantalsäure (Deville und Troost), noch durch Sublimieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre in ein Oxychlorid umgewandelt. In letzterem Falle zersetzt es sich jedoch unter Abscheidung von Ta_2O_5. In Berührung mit Wasser wird es unter starker Wärmeentwicklung in Ta_2O_5 und HCl gespalten. Tantalsäure scheidet sich aus und die Lösung enthält nur eine geringe Menge von Tantal, die durch Ammoniak als Tantalsäure gefällt werden kann. Auch bei Gegenwart eines Überschusses von HCl ist das Chlorid in Lösung nicht beständig. Mit Salzsäure gibt es in der Kälte eine trübe Lösung, die dann zu einer Gallerte gerinnt. In kochender Salzsäure löst es sich unvollständig auf, durch

Verdünnen mit Wasser geht aber alles in Lösung, und die opalisierende Flüssigkeit scheidet beim Kochen keinen Niederschlag aus, wohl aber auf Zusatz von H_2SO_4. In welcher Form das Tantal in dieser Lösung enthalten ist, ist nicht bekannt.

Von Schwefelsäure wird Tantalpentachlorid unter Entwicklung von Salzsäure zersetzt, die gleichzeitig gebildete Tantalsäure wird von der Schwefelsäure in Lösung gehalten und scheidet sich nach Erkalten der gekochten Lösung gallertartig ab.

Das Pentachlorid ist in absolutem Alkohol löslich, aus der Lösung geht durch Destillation kein Tantal über, sondern nur Alkohol und Salzsäure. Daß der dabei zurückbleibende Sirup aus Tantaläther, wie Rose meint, besteht, ist nicht bewiesen worden. Die alkoholische Lösung zersetzt sich durch Verdünnen mit Wasser und Wegkochen des Alkohols. Es ist nicht gelungen, Doppelsalze mit NaCl und KCl darzustellen (Rose[4]). Mit NH_3 bildet es das Nitrid (Rose[18a]).

Tantalchlorid kann bei der Chlorierung von organischen Substanzen als Chlorüberträger Anwendung finden (Willgerodt[39]).

Tantaloxychloride konnten nicht erhalten werden und der von Wöhler[40]) als Tantaloxychlorid beschriebene Körper ist wahrscheinlich nichts anderes als $NbOCl_3$.

Tantalbromid, $TaBr_5$, wurde durch Glühen einer Mischung von Kohle und Ta_2O_5 in Bromdampf erhalten. Es bildet eine gelbe Masse, die vom Bromüberschuß durch Destillation im CO_2-Strom befreit werden kann. Es wird, wie das Chlorid, von Wasser unter Bildung von Tantalsäure und Bromwasserstoff zersetzt. Näher wurde aber diese Verbindung nicht untersucht (Rose[4]).

Jodverbindungen des Tantals konnten nicht erhalten werden (Rose[26a]) Moissan[2]).

Tantalpentoxyd, Ta_2O_5, kann durch Oxydation des Metalls, des Sulfids, des Carbids und des Nitrids erhalten werden, was bereits durch Erhitzen an der Luft oder in einer Sauerstoffatmosphäre geschieht. Aus den Lösungen der Tantalate kann man durch Säuren das Hydrat fällen und dieses dann durch Glühen entwässern. Die unlöslichen Tantalate und andere unlösliche Tantalverbindungen werden mit Kaliumbisulfat geschmolzen. Beim Kochen der Schmelze mit Wasser bleibt die Tantalsäure ungelöst zurück. Liegt ein Fluotantalat vor, wie z. B. Kaliumfluotantalat, welches am häufigsten als Ausgangsprodukt dient, so erhält man das Tantalsäureanhydrid durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure und Auskochen mit Wasser. In allen diesen Fällen, in welchen die Zersetzung der Tantalverbindungen mit Hilfe von Schwefelsäure oder Bisulfaten ausgeführt wird, enthält das gewonnene Produkt Schwefelsäure, welche durch Auswaschen nicht entfernt werden kann. Um die Schwefelsäure auszutreiben, muß man mit Ammoniumcarbonat glühen.

Reines Ta_2O_5 erhält man auch durch hydrolytische Spaltung des Tantalchlorids oder durch Einwirkung von Ammoniak auf gelöste Fluotantalate und Glühen der entstandenen Säure im Platintiegel.

Die Methoden zur Gewinnung dieser Substanz, welche das Ausgangsmaterial zur Darstellung der übrigen Tantalverbindungen bildet, aus Mineralien oder aus Gemischen anderer Metallsäuren wurden bereits S. 796 besprochen.

Die beste Methode zur Reinigung der niob- und titansäurehaltigen Tantalsäure ist diejenige von Marignac[41]), nach welcher das Tantal als

schwerlösliches Kaliumfluotantalat von $NbOF_5K_2$ und K_2TiF_6 getrennt, und durch Umkristallisieren gereinigt wird. Nach Moissan kann K_2TaF_7 durch mehrmaliges Auslaugen mit siedendem Wasser vollständig von $NbOF_5K_2$ befreit werden.[2])

Eigenschaften. Ta_2O_5 ist ein weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, das beim Glühen keine chemische Veränderung erleidet. Bei anhaltendem Glühen wird es kristallinisch (Rose); gut ausgebildete rhombische Prismen, die kristallographisch von Mallard[42]) und von Nordenskjöld und Chydenius[43]) untersucht wurden, hat Ebelmen[44]) durch Glühen von Ta_2O_5 mit Phosphorsalz im Porzellanmuffelofen dargestellt.

Das spezifische Gewicht nimmt je nach der Darstellungsmethode verschiedene Werte an und wird besonders durch die Dauer und die Stärke des Glühens beeinflußt, wie aus folgenden Angaben von Rose leicht ersichtlich ist:

Dichte des durch Zersetzung von $TaCl_5$ mit viel Wasser erhaltenen Tantalsäureanhydrids.

Dauer des Glühens bei mäßiger Hitze in Stdn.	im Anfang	nach 1	nach 4½	nach 9½	nach 15½	nach weiteren 11 Stdn. beim heftig. Glühen
Spez. Gewicht	7,109	7,274	7,383	7,529	7,536	7,914
Struktur . .		Keine Änderung	"	Kristall-gruppen		Komplizierte Kristallgr.

Weiteres Glühen steigerte das spezifische Gewicht auf 7,994. Beim stärkeren Glühen im Porzellanofen sank es aber auf 7,652, indem das Ta_2O_5 amorph geworden war. Nach dem Aufschließen mit $KHSO_4$, Auslaugen der Schmelze und erneutem Glühen im Porzellanofen betrug das spezifische Gewicht 8,257 (Rose[45])). Die in der Literatur angegebenen Werte schwanken zwischen 7,03 und 8,26 (Rose[45]), Marignac[27]), Deville und Troost[37])). Es sei aber darauf aufmerksam gemacht, daß manche älteren Angaben ganz unzuverlässig sind, weil sie sich auf unreines Ta_2O_5 beziehen.

Geglühtes Tantalpentoxyd wird von keiner Säure angegriffen, nur Flußsäure bringt es langsam in Lösung (Pennington[6])). Es ist aber in geschmolzenem Kalium- oder Ammoniumbisulfat löslich. Die Schmelze mit letzterem bildet einen klaren Sirup, der mit großen Mengen Wasser anfangs eine klare Lösung gibt, welche sich langsam in der Kälte, rascher bei 40—50° trübt und beim Kochen fast die ganze Säure ausscheidet (Rose[18b])). Ta_2O_5 geht auch durch Zusammenschmelzen mit Alkalihydraten und -Carbonaten, sowie mit HKF_2 in Lösung. Mit NH_4F erhitzt, kann es vollständig verflüchtigt werden. Im Wasserstoffstrom geglüht, wird es nicht verändert. Die reduzierende Wirkung von Kohle, Mg, Al, Alkalimetallen usw. wurde schon früher (S. 843) besprochen. HCl- und HBr-Gas sind auf stark erhitztes Ta_2O_5 wirkungslos, in völligem Gegensatze zum Verhalten des Niobsäureanhydrids (Smith und Maas[7])). Selbst in der Hitze wird Ta_2O_5 von Cl_2, Br_2, S, H_2S nicht angegriffen, d. h. z. B. die Reaktion $2Ta_2O_5 + 10Cl_2 \longrightarrow 4TaCl_5 + 5O_2$ kommt bereits bei sehr kleinen O_2-Drucken zum Stillstand. Die genannten Elemente reagieren aber mit Ta_2O_5 bei Anwesenheit von Kohle, indem letztere durch eigene Oxydation nicht einmal jene kleinen O_2-Drucke aufkommen läßt. Auch von CCl_4 und CS_2 wird Ta_2O_5 dementsprechend angegriffen.

Tantalsäurehydrate (Rose[45, 18b]). Die Tantalsäure, welche durch Zersetzung des $TaCl_5$ mit Wasser, durch Einwirkung von SO_2 auf die Lösung des Natriumtantalats oder durch Behandeln der Schmelze von Ta_2O_5 in $KHSO_4$ mit Wasser erhalten wird, ist, bei 100° getrocknet, noch wasserhaltig und der Prozentgehalt an Wasser schwankt zwischen 6,0 und 7,88. Man hat deshalb angenommen, daß die so dargestellten Produkte bestimmte Verbindungen des Ta_2O_5 mit Wasser sind, und für dieselben die Formeln $2Ta_2O_5 \cdot 3H_2O$, $Ta_2O_5 \cdot 2H_2O$ (Rose[18b]), Rammelsberg[46])) und $3Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$ (Hermann) vorgeschlagen. Die Bildung von Hydraten ist sehr wahrscheinlich. Die Bedingungen, unter welchen Verbindungen von konstanter Zusammensetzung gewonnen werden können, sind aber noch unbestimmt. Die Hydrate zeigen je nach der Darstellungsart ein verschiedenes Aussehen. Aus $TaCl_5$ erhaltenes Hydrat, welches HCl-haltig ist, scheidet sich amorph oder kristallinisch ab, wenn die Zersetzung durch viel Wasser bezw. durch die Luftfeuchtigkeit hervorgerufen ist. SO_2 erzeugt in der Natriumtantalatlösung eine flockige Fällung und der Niederschlag ist in trockenem Zustande grobkörnig. Die Tantalsäurehydrate, welche aus Natriumtantalatlösungen oder durch hydrolytische Spaltung von $TaCl_5$ erhalten werden, besitzen die Eigenschaft, beim Glühen eine starke Lichterscheinung zu zeigen, während die Umwandlung in Pentoxyd stattfindet. Diese Lichterscheinung, welche auch beim Glühen von Niobsäurehydraten auftritt, scheint aber durch längeres Auswaschen mit heißem Wasser beeinträchtigt zu werden. Die Masse, welche beim Kochen der Kaliumbisulfatschmelze mit Wasser ungelöst bleibt, ist kristallinisch und enthält Schwefelsäure, die durch Digerieren mit Ammoniak entfernt werden kann. Man hat angenommen, daß das aus der Kaliumbisulfatschmelze erhaltene Produkt eine bestimmte Verbindung der Tantalsäure mit H_2SO_4 sei.

Hermann[21, 29, 36]) unterschied z. B. drei Arten von Sulfaten und gab einem bei 100° getrocknetem Produkt (mit 5,25 Proz. Schwefelsäure) die Formel $3Ta_2O_5 \cdot SO_3 \cdot 9H_2O$. Daß in der Schmelze von $KHSO_4$-Verbindungen des Ta_2O_5 mit Schwefelsäure vorliegen, ist deshalb wahrscheinlich, weil schwefelsäurehaltige Tantalsäure auch durch Abrösten des Tantalsulfids, durch Auflösen des Tantalsäurehydrats in konz. H_2SO_4 und darauffolgendes Ausscheiden usw. erhalten werden kann. Die schwefelsäurehaltigen Hydrate, die aus der $KHSO_4$-Schmelze oder aus der schwefelsauren Lösung erhalten werden, sind aber wahrscheinlich nichts anderes als Hydrolysierungsprodukte von labilen Verbindungen, die in der Schmelze oder in der Lösung vorhanden waren. Es erscheint in der Tat nicht unwahrscheinlich, daß Tantalsäurehydrate mit Schwefelsäure, Salzsäure und anderen Mineralsäuren Verbindungen eingehen können, wie sie ja für die Flußsäure bekannt sind. Die von Hermann ausgesprochene Meinung, daß in den mit Salzsäure angesäuerten Tantalatlösungen Verbindungen von Ta_2O_5 mit Salzsäure vorhanden sind, kann nicht von vornherein ausgeschlossen werden; solche Verbindungen würden dann auch in den salzsauren Lösungen des $TaCl_5$ vorhanden sein. Die Neigung dieser Lösungen, die Tantalsäure auszuscheiden, zeigt nur, daß die salzartigen Verbindungen des Ta_2O_5 weitgehend vom Wasser gespalten werden. Ob die in diesen Lösungen enthaltenen komplexen Anionen analog denjenigen der Fluotantalate zusammengesetzt sind, ist vorderhand nicht zu entscheiden. Auch in organischen Säuren, wie Oxalsäure, Weinsäure, Zitronensäure, ist Tantalsäure löslich, wie dies auch für ähnliche Metalloxyde der Fall ist.

In Alkalicarbonatlösungen ist die Tantalsäure nicht löslich. Die aus der

K_2TaF_7-Lösung durch NaOH niedergeschlagene Tantalsäure ist im Überschusse des Fällungsmittels löslich.[21]) Auf trockenem Wege verbindet sich Ta_2O_5 mit Alkalioxyden, was man durch Zusammenschmelzen der Säure mit den Carbonaten oder Hydraten bewirken kann. Es bilden sich dabei Tantalate.

Was im folgenden über die Tantalate gesagt werden wird, zeigt, daß die Tantalsäure einen ganz schwachen Säurecharakter besitzt. Direkte Messungen an der freien Säure, um ihre Basizität und Stärke zu bestimmen, sind wegen ihrer Unlöslichkeit nicht ausführbar, und die Tantalate wurden bis jetzt von diesem Gesichtspunkt aus nicht untersucht.

Tantalate (Rose[47]), Rammelsberg[46]), Marignac[27]), Joly[48])). Das Verhalten der Tantalsäuresalze ist demjenigen der Niobate ganz analog. Die in der Literatur beschriebenen Tantalate zeigen Werte des Verhältnisses $Me^I_2O:Ta_2O_5$, die von 5:1 bis 1:3 schwanken. Viele dieser Substanzen sind aber wahrscheinlich als Mischungen zu betrachten. Bestimmte Verbindungen sollen aber nach Marignac diejenigen sein, welche vorzugsweise entstehen und den zwei Haupttypen $Me^I_2O:Ta_2O_5 = 1:1$ und 4:3 angehören. Sichere Argumente aber, um die eigentlichen Verbindungen von den Mischungen zu unterscheiden, liegen nicht vor, auch können die bekannten Tantalate nicht auf bestimmte Tantalsäuren zurückgeführt werden. Deshalb lassen sich die Tantalate vorläufig, nach dem Vorgang von Rammelsberg, nur auf Grund des Verhältnisses Basis:Säure klassifizieren.

Die Alkalisalze werden durch Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit Alkalihydraten oder Carbonaten dargestellt. Die Reaktion zwischen Tantalsäure und geschmolzenem Natriumcarbonat findet viel träger statt als bei der Niobsäure. Dieser Vorgang wurde quantitativ zuerst von Rose[47b]), später genauer von Joly[48]) untersucht. Letzterer fand, daß die durch Schmelzen von Ta_2O_5 mit einem Überschuß von Na_2CO_3 auf einem Bunsenbrenner oder auf dem Gebläse beobachteten Gewichtsverluste (unter Anbringung der nötigen Korrekturen) 28,67 bis 28,87 bezw. 30 pro 100 Säure betrugen, was annähernd der Bildung des dreibasischen Salzes $3Na_2O \cdot Ta_2O_5$, wie im Falle der Niobsäure, entspricht.

Aus der Schmelze aber wurden durch Wasser weder dieses noch andere Salze dieses Typus (Orthotantalate) isoliert. Auch aus der Schmelze von Ta_2O_5 mit überschüssigen Alkalihydraten kann man durch Wasser Salze erhalten, in welchen das Verhältnis $Me_2O:Ta_2O_5 < 3$ ist. Die Tantalate der Erdalkalien und der Schwermetalle werden durch Umsetzung der Lösungen von Alkalitantalaten mit den entsprechenden löslichen Metallsalzen erhalten. Kristallisierte Erdalkalitantalate wurden außerdem von Joly[48]) durch Schmelzen von Ta_2O_5 mit Metallchloriden dargestellt. Hierbei konnte keine den Apatiten und Wagneriten entsprechende Tantalverbindung dargestellt werden. Auch die Niobsäure zeigt dieses von der Phosphor-, Arsen- und Vanadinsäure abweichende Verhalten.

Unter den Tantalaten sind nur die Alkalisalze der Hexatantalsäure ($4Me_2O:3Ta_2O_5$) löslich, was auf die Schwäche der Tantalationen hindeutet. Aus diesen Löslichkeitsverhältnissen geht außerdem hervor, daß die Ionen der Hexatantalsäure vielleicht (Ta_6O_{19}) 8' oder $(H_{2n}Ta_6O_{19+n})$ usw. die stärksten sind. Doch muß auch diese Säure noch sehr schwach sein, weil die Lösungen ihrer Alkalisalze einer starken Hydrolyse unterliegen. Durch Kochen der

wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes z. B. scheidet sich unter Abspaltung von Alkalihydrat ein noch saureres Salz ab.

Die Abspaltung der Basis, welche schon in wäßriger Lösung stattfindet, wird natürlich durch Zusatz von H·-Ionen befördert. Selbst die schwachen Säuren, wie CO_2, schlagen aus den Lösungen der Alkalisalze saure Tantalate nieder. Die Zersetzung geht noch weiter, wenn man stärkere Säuren anwendet, welche Tantalsäure freimachen. In dieser Weise wirken schweflige, Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Essig-, Bernsteinsäure usw. In Schwefelsäure und besonders in Salz- und Salpetersäure ist aber die entstehende Säure löslich, so daß man keinen Niederschlag erhalten kann, wenn die Lösungen der Tantalate schon verdünnt sind und man Säure im Überschuß zusetzt. Auch im Überschusse von Oxalsäure ist die abgeschiedene Säure wieder löslich (s. S. 864).

Ebenso erzeugen Arsen-, arsenige-, Wein- und Zitronensäure usw. keinen Niederschlag. Das abweichende Verhalten dieser Säuren soll auf die Bildung von komplexen löslichen Verbindungen zurückgeführt werden. Von Gallapfeltinktur werden neutrale Tantalatlösungen nicht gefällt, bei Anwesenheit von Schwefelsäure aber entsteht ein für die Tantalsäure charakteristischer, gelber Niederschlag, wobei sich die Lösung ebenfalls gelb färbt. Diese Reaktion findet aber in Gegenwart von Wein-, Trauben- und Zitronensäure nicht statt, was einen neuen Hinweis für die Bildung von komplexen Ionen mit solchen Säuren liefert. Auch der gelbe Niederschlag, welcher von Ferro- und Ferricyankalium in schwach angesäuerten Tantalatlösungen hervorgerufen wird, bildet sich nicht bei Anwesenheit von Weinsäure. Auch Zusatz von neutralen Kalium- und Natriumsalzen ruft Niederschläge von sauren Alkalitantalaten hervor. Durch neutrale Ammoniumsalze wird ein saures Ammoniumtantalat niedergeschlagen; Ammoniak erzeugt dagegen bloß nach einiger Zeit eine Trübung.

Bei Anwesenheit eines Überschusses von Ammoniumsalz und besonders in der Hitze, kann der Vorgang vollständig vor sich gehen, d. h. bis die ganze Tantalsäure niedergeschlagen ist, wie Rose beobachtete. Die durch neutrale Alkalisalze hervorgerufene Fällung saurer Tantalate zeigt, daß in den wäßrigen Lösungen der Hexatantalate verschiedene Arten von Tantalationen vorhanden sind, von denen einige wenig lösliche Alkalisalze bilden, deren Löslichkeitsprodukte durch die Salzzusätze erreicht werden. Die Fällung der Tantalsäure kann auf diese Weise auch quantitativ stattfinden, sie braucht aber eine gewisse Zeit. Ähnliches Verhalten zeigen auch die Niobatlösungen.

Erdalkali- und Schwermetallionen erzeugen in den Tantalatlösungen Fällungen, die teils weiß (Ba, Mg), teils farbig ($Hg_2^{\cdot\cdot}$) sind. Da die Alkalitantalate in Lösung und in festem Zustande, sowie die (festen) Erdalkalisalze farblos bezw. weiß sind, kann man annehmen, daß auch die Ionen der Tantalsäuren farblos sind.

Tantalate, die nicht auf hohe Temperatur erhitzt worden sind, lösen sich in kochender Schwefelsäure auf, geglühte Tantalate müssen dagegen, um in Lösung gebracht zu werden, mit schmelzendem $KHSO_4$ oder $NH_4 \cdot HSO_4$ aufgeschlossen werden.

Zu den Tantalaten gehören auch die natürlich vorkommenden Tantalverbindungen, welche hauptsächlich aus den Ferro- (Mangan- und Calcium-) salzen der Meta- oder der Pyrotantalsäure bestehen.

Salze von anderen Typen kommen auch im Fergusonit ($3Me^{II}O \cdot Ta_2O_5$) und im Hjelmit ($^4/_3Me^{II}O \cdot 2Ta_2O_5$) vor (Rammelsberg[5])).

$Me^{II}O : Ta_2O_5 = 4 : 1$.

$4MgO \cdot Ta_2O_5$ entsteht durch Zusammenschmelzen von $MgCl_2$ mit Ta_2O_5. Große hexagonale Tafeln oder kleine Kristalle, welche von der gleichzeitig gebildeten kristallisierten Magnesia (Periklas) nicht vollständig entfernt werden können (Joly[48])). Es ist kein anderes Salz dieses Typus bekannt.

Die Vermutung Roses[47]), daß durch Zusammenschmelzen von Na_2CO_3 mit Ta_2O_5 das Salz $4Na_2O : Ta_2O_5$ entsteht, wurde von Joly[48]) nicht bestätigt.

$MeO : Ta_2O_5 = 2 : 1$.

$2CaO \cdot Ta_2O_5$ wurde durch starkes Glühen des $CaO \cdot Ta_2O_5$ mit $CaCl_2$ in durchsichtigen, schwach gelben, rhomboidalen Prismen dargestellt, deren Winkel h'a $^1/_2$ = 154°,20' d. h. demjenigen (154°,7') des entsprechenden Niobsäuresalzes ähnlich ist (Joly[48])). Tantalate von diesem Typus sind Bestandteile des natürlich vorkommenden Yttrotantalits $m R_2^{II}Ta_2O_7 + n R_2^{II}Nb_2O_7$.

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 4 : 3$.

Nach diesem Typus sind die sogenannten Hexatantalate $Me^I_8Ta_6O_{19} \cdot xH_2O$ zusammengesetzt, deren allgemeine Eigenschaften in wäßriger Lösung oben erwähnt wurden. Die Formel der zugrunde liegenden Säure ist nicht bekannt, weil die Molekulargröße dieser Salze nicht bestimmt wurde. Es liegt auch die Möglichkeit vor, daß das stets enthaltene Wasser teilweise an der Konstitution dieser Salze teilnimmt. Die Alkalisalze entstehen beim Zusammenschmelzen von Tantalsäure mit einem Überschuß von den entsprechenden Alkalihydraten im Silbertiegel und kristallisieren aus der Lösung der Schmelze, die eventuell vorher von dem überschüssigen Alkalihydrat befreit worden ist. Diese Operation ist bei der Darstellung des Natriumsalzes unbedingt nötig, weil das Natriumhexatantalat in Natronlauge unlöslich ist; es wird auch von geschmolzenem NaOH nicht gelöst. Die anderen Salze wurden durch doppelte Umsetzung der wäßrigen Lösungen der entsprechenden Alkalisalze mit löslichen Metallsalzen erhalten.

$4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O$ (Marignac[27])). Dieses Salz kristallisiert in sechseckigen Täfelchen mit zugeschärften Rändern, welche optisch einachsig sind. Rose[47b]) hat das Salz in reiner Form mit 24 Mol Wasser in hexagonalen Täfelchen auf Zusatz von Natronlauge aus der Lösung niedergeschlagen. Es verliert bei 100° viel Wasser, das ganze beim Glühen, gleichzeitig aber (schon bei 100°) zersetzt sich das Salz in NaOH und $3(Na_2O \cdot Ta_2O_5)$.

1 Gewichtsteil des Salzes ist bei 15° in 493 Teilen H_2O und in 162 Teilen kochenden Wassers löslich. Die Lösungen reagieren alkalisch, und wenn kein Alkaliüberschuß vorhanden ist, zersetzt sich das Salz beim Kochen der Lösung teilweise, unter Abscheidung eines sauren Salzes. Die für die Siedetemperatur bestimmte Löslichkeit dürfte daher keine strenge Gültigkeit haben.

$4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$. Aus der Lösung der Schmelze von KOH oder K_2CO_3 mit Ta_2O_5 (Marignac[27]), Rose[47a]), Rammelsberg[46])) scheidet es sich in klaren, glänzenden, farblosen Prismen, die mit Kaliumhexaniobat isomorph sind (Marignac[27])), ab. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig und aus der wäßrigen Lösung im Vakuum unverändert umkristallisierbar. Das Salz wird aber schon bei 100° sowie durch Erhitzen seiner wäßrigen Lösung in derselben Weise wie das Natriumsalz gespalten.

$4Hg_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$. Grünlichgelber Niederschlag (Rose[47c])).

$4Ag_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 3H_2O$. Gelblichweißer, bei 100° schwarz werdender Niederschlag.[47b])

$4MgO \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 9H_2O$. Amorpher, bald kristallinisch werdender Niederschlag.[47c])

$4BaO \cdot 3Ta_2O_5 6 \cdot H_2O$. Voluminöser weißer Niederschlag. Beim Glühen zeigt das Salz kräftige Lichterscheinungen.[47c])

Die Formeln der Schwer- und Erdalkalisalze entsprechen der Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Substanzen.

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 1 : 1$ (Metatantalate). Die Alkalisalze entstehen, wie schon erwähnt, als Zersetzungsprodukte der bei hoher Temperatur erhitzten Alkalihexatantalate: $4Me^I_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot xH_2O = 3(Me^I_2O \cdot Ta_2O_5) + 2Me^IOH + (x - 1)H_2O$. Durch Auslaugen der Schmelze mit Wasser wird das Alkalihydrat entfernt, während das Metatantalat ungelöst zurückbleibt. Das Calciumsalz wurde durch Zusammenschmelzen von Ta_2O_5 mit $CaCl_2$ erhalten. Das Metatantalat des Eisenoxyduls, welches durch Manganoxydul isomorph vertreten werden kann, findet man in den Niobiten und Tantaliten $m FeTa_2O_6 + n FeNb_2O_6$ und im Tapiolit, welcher sich von den vorigen nur in der kristallinischen Gestalt unterscheidet.

$Na_2O \cdot Ta_2O_5$ oder $NaTaO_3$ unlöslicher Rückstand der Schmelze von $4Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 25H_2O$ oder Niederschlag, der durch Alkohol aus der Lösung des letzteren erzeugt wird. In diesem Falle enthält das bei 100° getrocknete Salz 2 Mol H_2O (Marignac[27]), Rose[47b])).

$K_2O \cdot Ta_2O_5$ aus der Schmelze des $4K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 16H_2O$, allein oder mit $(NH_4)_2CO_3$, wird von Wasser als unlöslicher Rückstand hinterlassen (Rose[47a]), Marignac[27]), Rammelsberg[46])).

$CaO \cdot Ta_2O_5$ kristallinische Masse (Joly[48])).

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 3 : 6$.

$3K_2O \cdot 4Ta_2O_5$. In Wasser unlöslicher Rückstand der Schmelze von Ta_2O_5 mit überschüssigem K_2SO_4. Perlmutterglänzende Flittern (St. Claire Deville und Damour[50])). Unter denselben Bedingungen entsteht die entsprechende Niobverbindung.

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 2 : 3$.

$2K_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 6H_2O$ soll durch Auskochen der Schmelze von Tantalsäure mit Kaliumcarbonat als unlöslicher Rückstand zurückbleiben (Rammelsberg[46])).

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 1 : 2$.

$K_2O \cdot 2Ta_2O_5 \cdot 3H_2O$ wurde durch längeres Kochen des vorigen Salzes mit Wasser, oder als Rückstand des wiederholten Glühens eines kalireicheren Salzes mit NH_4Cl erhalten (Rammelsberg[46])).

$(NH_4)_2O \cdot K_2O \cdot 4Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$. Dieses Doppelsalz scheidet sich aus einer Kaliumtantalatlösung auf Zusatz von NH_4Cl als amorpher weißer Niederschlag ab (Rose[47c]), Rammelsberg[46])).

$Me^I_2O : Ta_2O_5 = 1 : 3$.

$Na_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$ wurde von Rose[47b]) durch Einwirkung von CO_2 aus einer Lösung des Hexatantalats niedergeschlagen.

$(NH_4)_2O \cdot 3Ta_2O_5 \cdot 5H_2O$. In reinem Wasser etwas lösliches, dem Chlorsilber ähnliches Salz. Es wird durch Salmiak aus Natriumhexatantalatlösungen gefällt (Rose[47c]), Rammelsberg[46])).

In der Literatur werden noch die Verbindungen $5K_2O \cdot Ta_2O_5 \cdot xH_2O$ und $5Na_2O \cdot 2Ta_2O_5$ (Rose) erwähnt, die aber in reiner Form nicht isoliert wurden.

Komplexe Verbindungen der Tantalsäure mit anderen Säuren. Es wurden schon oben (S. 861) einige Tatsachen erwähnt, auf Grund deren die Existenz von komplexen Verbindungen der Tantalsäure mit Oxal-, Wein-, Zitronensäure usw. angenommen werden kann. Die charakteristischen Reaktionen der mit H_2SO_4 angesäuerten Alkalitantalatlösungen gegen $(FeCy_6)'''$ und $(FeCy_6)''''$, sowie gegen Galläpfeltinktur werden bei Gegenwart dieser Säuren verhindert. Tantalatlösungen werden von einigen organischen Säuren sowie von Arsen- und arseniger Säure nicht gefällt, während sie sonst gegen H·-Ionen, auch in minimalen Mengen, sehr empfindlich sind und Niederschläge liefern.

Hierher gehört noch, daß Tantalsäure aus den Lösungen in starken anorganischen Säuren (HF, HCl, H_2SO_4) von Ammoniak zwar im allgemeinen vollständig niedergeschlagen wird, bei Gegenwart von Weinsäure dies jedoch nicht geschieht.

Auch das Verhalten der anderen dem Ta_2O_5 ähnlichen Metalloxyde ließ von vornherein die Bildung von komplexen Ionen mit diesen Säuren erwarten.

Keine von diesen Verbindungen ist aber bis jetzt in freier Form erhalten worden. Die Versuche von Ruß[51]), den Oxaloniobaten ähnliche Tantalsäureverbindungen darzustellen, sind erfolglos geblieben.

Durch Einwirkung von Oxalsäure auf die Schmelze von Ta_2O_5 mit Alkalicarbonaten oder auf ihre Lösungen erhielt Ruß nur Lösungen, die nach seiner Meinung eine Verbindung der Zusammensetzung $Ta_2O_5 \cdot 5R_2O \cdot 10C_2O_3$ enthalten sollen. Er meint, daß die Beständigkeit der Tantaloxalsäure geringer als diejenige der Nioboxalsäure sei.

Nach Smith[30]) sollen auch komplexe Tantalwolframate existieren, es ist aber nicht bekannt, ob solche Verbindungen isoliert worden sind.

Übertantalsäure und Derivate (Melikoff und Pissarjewsky[52])). Für die Natur dieser Verbindungen des fünfwertigen Tantals gilt das gleiche, wie bei den Übervanadaten und Überniobaten. Es sei nur darauf aufmerksam gemacht, daß das Verhalten dieser Verbindungen mit der Regel, nach welcher die Beständigkeit der Übersäuren mit wachsendem Atomgewicht zunimmt, im Einklang steht, und daß beim Übergange vom Vanadium zum Tantal auch die Basizität der Übersäuren wächst. So sind von Vanadium und Niob vorzugsweise Pyrosalze:

$$M^{\cdot}_4(V_2O_{11}) \text{ oder } M^{\cdot}_4(V_2O_{13}) \text{ und } M_4(Nb_2O_{11})$$

bekannt, während das Tantal eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von orthoübersauren Salzen $M^{\cdot}_3(TaO_8)$ zeigt.

Es sind auch Verbindungen bekannt, die als Derivate der Metatantalsäure betrachtet werden können.

Übertantalsäure, $HTaO_4 \cdot xH_2O$, entsteht durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure und bildet einen weißen pulvrigen Niederschlag. Sie enthält ein Atom aktiven Sauerstoffs für jedes Ta_2O_5 — und deshalb wurde ihr die Konstitutionsformel

$$HO{-}\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle \|}{Ta}}\!\begin{matrix} \diagup O \\ \quad | \\ \diagdown O \end{matrix}$$

zugeschrieben. Sie wird in der Kälte von verdünnter Schwefelsäure nicht zersetzt, wohl aber in der Wärme. Konzentrierte H_2SO_4 entwickelt ozonisierten

Sauerstoff. Sie kann bei 100° längere Zeit erwärmt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, wodurch sie sich beständiger als die Niobübersäure erwiesen hat.

Übertantalsaures Natrium, $NaTaO_4 \cdot NaOTaO_4 \cdot 13H_2O$. Nach der gegebenen Formel besteht die Verbindung aus einem Mol

$$NaO-\overset{}{\underset{\underset{O}{\|}}{Ta}}\!\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. \quad \text{mit einem Mol} \quad NaO-O-\underset{\underset{O}{\|}}{Ta}\!\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. .$$

Letzteres Salz sollte sich vom ersteren durch das Vorhandensein eines Natriumperoxydrestes $(NaO)^{\cdot}$ an Stelle des $Na^{\cdot}$-Ions unterscheiden. Melikoff und Pissarjewsky[52]) stützten ihre Formel durch die Beobachtungen, daß bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure H_2O_2 gebildet wird, während durch Einwirkung von frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd ein Niederschlag entsteht, welcher $^2/_3$ des im ursprünglichen Salz enthaltenen aktiven Sauerstoffs enthält. Das Wasserstoffsuperoxyd bildet sich aus dem $(NaO)^{\cdot}$-Reste, die Fällung enthält den zu dem Säurereste gehörenden aktiven Sauerstoff. Die Annahme, daß in dieser Verbindung der eigentümliche Rest $(NaO)^{\cdot}$ enthalten ist, bedarf gewiß noch einer näheren Begründung. Das Salz wird als weißer amorpher Niederschlag erhalten, wenn man zu der mit einigen Tropfen H_2O_2 versetzten Lösung des Rückstandes der auf dem Wasserbade eingedampften Natriumhexatantalatlösung in Wasserstoffsuperoxyd Alkohol zusetzt.

Orthoübertantalsaure Salze, $Me^I_3TaO_8 \cdot xH_2O$. Diese Verbindungen wurden von Melikoff und Pissarjewsky aus den alkalischen mit einem Überschuß von H_2O_2 behandelten Lösungen der Hexatantalate mit Alkohol niedergeschlagen. Das Kalium- und das Natriumsalz wurden in ähnlicher Weise auch von Balke[29]) aus der Lösung von Tantalsäure in KOH- bezw. NaOH-haltigem 3%igen H_2O_2 dargestellt. Es sind weiße kristallinische Substanzen, die mit verdünnter Schwefelsäure H_2O_2, mit konzentrierter ozonisierten Sauerstoff abspalten und vom heißen Wasser unter Sauerstoffentwickelung zersetzt werden.

Melikoff und Pissarjewsky haben für diese Salze die Konstitutionsformel

$$\begin{matrix}MOO\\MOO\\MOO\end{matrix}\!\!>\!Ta\!\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right.$$

vorgeschlagen, ohne jedoch einen bindenden Beweis dafür erbringen zu können. Bekannt ist nur, daß für jedes Tantalatom vier Atome aktiven Sauerstoffs enthalten sind. Sie können also als Orthotantalate betrachtet werden, in welchen die vier Sauerstoffatome durch vier Gruppen $(O_2)''$ des Wasserstoffsuperoxyds ersetzt sind.

$Na_3TaO_8 \cdot H_2O$. Weißes amorphes Pulver, das schwer in Wasser löslich ist. Von Balke wurde auch ein Hydrat mit 14 Mol H_2O in großen, schlecht ausgebildeten schwach gelben Kristallen erhalten.

$K_3TaO_8 \cdot {}^1/_2 H_2O$ feinkristallinische, weiße Masse, die in trockenem Zustande beständig und leicht in Wasser löslich ist.

$CaCl_2$, $SrCl_2$ und $BaCl_2$ rufen in den wäßrigen Lösungen eines der vorigen Salze weiße flockige Niederschläge hervor.

$CaKTaO_8 \cdot 4{}^1/_2H_2O$ entsteht durch Umsetzung der Lösung des vorigen Salzes mit $CaCl_2$ und bildet ein kristallinisches, aus rhombischen Prismen

bestehendes Pulver. Es ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit Wasser wird es unter Sauerstoffentwicklung und Bildung eines voluminösen Niederschlags zersetzt, indem die Lösung alkalisch wird.[32]) —

Hierher gehört noch folgendes von Piccini[53]) wie die entsprechende Niobverbindung dargestellte Salz, dessen Existenz auch von Balke[29]) bestätigt wurde.

Fluorübertantalsaures Kalium, $TaO_2F_3 \cdot 2KF \cdot H_2O$, kristallisiert aus der Lösung von $TaF_5 \cdot 2KF$ in H_2F_2-haltigem 4proz. H_2O_2 in schönen Blättchen aus, welche in flußsaurem Wasserstoffsuperoxyd umkristallisiert werden können.

Es ist in H_2O viel löslicher als das normale K-Fluotantalat und wird durch konzentrierte Flußsäure unter Bildung von $TaF_5 \cdot 2KF$ und H_2O_2 zersetzt. Aus der schwefelsauren Lösung entwickelt $KMnO_4$ Sauerstoff. Bei 100° verliert das Salz nur Wasser und erst bei höherer Temperatur Sauerstoff.

Mendelejeff hat dieses und analoge Salze als Verbindungen des normalen Salzes mit Kristallwasserstoffsuperoxyd aufgefaßt: $TaF_7K_2 \cdot H_2O_2$. Das erwähnte Verhalten beim Erhitzen schließt die Formel von Mendelejeff aus.

Literatur.

1) Berzelius-Gahn u. Eggertz, Schweigg. Journ. 16, 437, 1816.
2) Moissan, Compt. rend. 134, 212, 1902.
3) Berzelius, Afhandl. i. Fys. Kem. och Min. 4, 148, 252, 262; ibid. 6, 377; Pogg. Ann. 2, 29—303, 1825, K. Vet. Akad. Handl. 2, 1824.
4) Rose, Pogg. Ann. 99, 66, 1856; Berl. Akad. Ber. 1856, S. 385.
5) Marignac, N. arch. ph. nat. 31, 89, 1868; Compt. rend. 66, 180; Journ. prakt. Chem. 104, 426, 1868.
6) Pennington, Am. Chem. Soc. 18, 38, 1896; Ch. Centr. 1896, I, 537.
7) Smith u. Maas, Zeitschr. f. anorg. Ch. 7, 96, 1894.
8) Rose, Pogg. Ann. a) 63, 317, 1844; b) 69, 115, 1846.
9) Weiß u. Aichel, Lieb. Ann. 337, 386, 1904.
10) Goldschmidt u. Vautier, Chem. Soc. Ind. 17, 543, 1898.
11) Werner v. Bolton, Z. f. Elektroch. 11, 45—51, 1905 u. ibid. 722.
12) Siemens & Halske, A.-G., D.R.P. 152848, Kl. 49 i, 1903; 152870, Kl. 49 i; 15548, Kl. 40a, 1903; 153826, Kl. 49i, 1903.
13) Streintz, Z. f. Elektroch. 11, 273, 1905.
14) Werner v. Bolton, Z. f. Elektroch. 11, 503 u. 723, 1905.
15) Muthmann u. Fraunberger, Sitzber. K. Bayer. Akad. d. Wiss. zu München 1904, II, 221.
16) Siemens & Halske, A.-G., D.R.P. 150833, 1903.
17) v. Pirani, Z. f. Elektroch. 11, 555, 1905. [b) 116.
18) Rose, Pogg. Ann. 100, a) 146; b) 417, 1857; Berl. Akad. Ber. 1857, a) 16;
19) Joly, Compt. rend. 82, 1905; Bull. Soc. Chem. [2] 25, 506; J.-Ber. 1876, 280; Thèse Paris 1876.
20) Rose, Pogg. Ann. 106, 141.
21) Hermann, Journ. pr. Chem. [2] 5, 66, 1872.
22) Rose, Pogg. Ann. 102, 282; Berl. Akad. Ber. 1857, S. 401. [1, S. 3.
23) Ekeberg, Kon. Vet. Akad. Handl. 23, 1802, Quart. I, 68; Crells Ann. 1803,
24) Hatchett, Crells Ann. 1802, 1, 197, 257, 352; Scherers Journ. 8, 657; ibid. 9,
25) Berzelius, Pogg. Ann. 4 u. 6. [363.
26) Rose, a) Pogg. Ann. 99, 575; Berl. Akad. Ber. 1856, 599; b) Pogg. Ann. 99, 481.
27) Marignac, Ann. chim. phys. [4] 9, 249; N. Arch. ph. nat. 26, 89, 1866.
28) Hermann, Journ. prakt. Chem. 70, 195, 1857. [1905. 1228.
29) Clarence W. Balke, Journ. amer. chem. Soc. 27, 1140, 1905; Chem. Cbl.
30) E. Smith (Hall-Pennington u. Balke), Proc. of amer. phil. Soc. 44, 151.
31) Levy, Compt. rend. 103, 1074, 1886.

32) **Hall** u. **Smith**, Proc. Amer. Phil. Soc. **44**, 177—212; Chem. Cbl. 1905, II, 1161.
Cbl. 1896, II, 237.
33) **Rose**, Pogg. Ann. **69**, 115, 1846; **90**, 456, 1853.
34) **Demarçay**, Compt. rend. **104**, 111; J.-Ber. **87**, 380.
35) **Delafontaine** u. **Linebarger**, Journ. amer. chem. Soc. **18**, 532, 1896; Chem.
36) **Hermann**, Journ. pr. Chem. **65**, 54, 1855.
37) **Deville** u. **Troost**, Compt. rend. **64**, 294.
38) **Deville** u. **Troost**, Compt. rend. **90**, 1221.
39) **Willgerodt**, Journ. pr. Chem. [2] **35**, 391.
40) **Wöhler**, Pogg. Ann. **48**, 91.
41) **Marignac**, N. Arch. ph. nat. **29**, 265; Zeitschr. anal. Chem. **7**, 106, 1867.
42) **Mallard**, Compt. rend. **105**, 1260; J.-Ber. 1888, 384. [Ann. **110**, 642.
43) **Nordenskjöld** u. **Chydenius**, Oefvers af k. Vet. Ak. Förh. 1860, 3; Pogg.
44) **Ebelmen**, Ann. chim. phys. [3] **33**, 34; Journ. pr. Chem. **54**, 143, 1851.
45) **Rose**, Pogg. Ann. **74**, 285, 1847.
46) **Rammelsberg**, Pogg. Ann. **108**, 177—179 u. 325—373, 1869.
47) **Rose**, Pogg. Ann. a) **100**, 551; b) **101**, 11; c) **102**, 55.
48) **Joly**, Ann. scient. de l'École norm. sup. VI, 125; Thèse Paris 1876.
49) **Rammelsberg**, Mineralchemie **2**, 1875, 355—364.
50) S. **Claire Deville** u. **Damour**, Compt. rend. **53**, 1044, 1861.
51) **Ruß**, Zeitschr. f. anoıg. Chem. **31**, 90, 1902.
52) **Melikoff** u. **Pissarjewsky**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 344—351, 1899.
53) **Piccini**, Zeitschr. f. anorg. Chem. **2**, 24, 1902.
54) **Roy D. Hall**, Journ. amer. chem. Soc. **26**, 1235.
55) E. **Smith**, Elektrochem. Zft. **12**, 101, 1906.
56) Ber. **39**, 1712 (1906).

Druckfehler:

S. 482 unter Literatur (2. Zeile) statt „Photographie" lies „Petrographie".

Nachträge.

Zu **Stickstoff:**

Die Elektroreduktion von **salpetriger Säure** (s. S. 146) und die von **Hydroxylamin** (s. S. 108) wurde genauer von Flaschner (Monatsh. f. Chem. **28** (1907), 209; Chem. Cbl. 1907, I, 1527) untersucht. Beide Verbindungen lassen sich in sehr verschiedenem Grade je nach dem Material der Kathode zu NH_3 reduzieren, am besten an platiniertem Platin.

Stickoxyd, NO (zu S. 130). Außer Manchot und Zechentmayer gibt neuerdings G. Hüfner (Z. physik. Chem. **59** (1907), 416) noch Daten über die Absorptionserhöhung von NO in Wasser durch Ferrosalz und konstatiert außerdem, daß auch $NiSO_4$, $CoSO_4$ und $MnCl_2$ starke analoge Wirkung äußern; also wohl auch NO zu dissoziablen Verbindungen addieren.

Salpetersäure (zu S. 170). Easton (Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, (1903), 1042; Chem. Cbl. 1903, II, 1392) hat für die Luckowsche Methode zur elektroanalytischen Reduktion von HNO_3 an Cu-Kathoden zu NH_3 die günstigsten Versuchsbedingungen ermittelt.

Zu **Ammoniumsalze:**

Ammoniumphosphate (zu S. 329). Aus Messungen von H. Bassett jr. (Z. anorg. Chem. **53** (1907), 49) geht einiges über die NH_3-Dissoziationsspannung der NH_4-Phosphate hervor. Das Anhydrophosphat $(NH_4)_3PO_4$, welches gemäß seiner Entstehungsweise bei gewöhnlicher Temperatur < 1 Atm. NH_3-Druck besitzen muß, hat bei 100° > 1 Atm. NH_3-Druck. Das Monohydrophosphat $(NH_4)_2HPO_4$ entsteht unter 1 Atm. NH_3-Druck bei 100° sowohl aus $(NH_4)_3PO_4$ durch NH_3-Verlust, wie aus $(NH_4)H_2PO_4$ durch NH_3-Aufnahme. — Von Calciumdoppelsalzen macht Bassett die Existenz einer Verbindung $Ca(NH_4)_2(HPO_4)_2$ wahrscheinlich, die durch Einwirkung von trocknem NH_3 auf wasserfreies $Ca(H_2PO_4)_2$ entsteht. Sie zerfällt mit H_2O sofort unter Abscheidung von $CaHPO_4$.

Zu **Phosphor:**

Phosphorsäure (zu S. 439, 440). Die Dichten von sehr verdünnter Phosphorsäure sind von Kohlrausch und Hallwachs (Wied. Ann. **53** (1894), 14) äußerst genau gemessen worden. Aus ihrem spez. Gew. s bei 18° sind die Äquivalentvolumina $(s-1)/m$ berechnet ($m =$ Konzentration in Äquivalenten à 98 g/l) und ergeben folgende Zahlen:

m =	0,0025	0,005	0,01	0,03	0,05	0,1
(s—1)/m =	0,06037	5934	5807	5592	5501	5386
m =	0,3	0,5	1	5	10	15
(s—1)/m =	0,05242	5188	5152	4964	4798	4647

Von einzelnen verdünnten Lösungen sind noch Dichtebestimmungen von Loomis (Wied. Ann. **51** (1894), 517 und **57** (1896), 497) zu erwähnen.

Phosphorstickstoff (zu S. 465). Die Darstellung ist neuerdings von Stock und Grüneberg (Ber. Chem. Ges. **40** (1907), 2573) noch vervollkommnet durch Zersetzung der Ammoniumthiophosphate im Strom von NH_3 statt N_2, welch letzterer schwer genügend sauerstofffrei in den nötigen Mengen erhältlich ist.

Seine Dichte ist 2,51 bei 18°. Die weiße Farbe verändert sich bei längerem Erhitzen über 850° bis zu dunklem Braunrot. Von freiem rotem Phosphor rührt dies wahrscheinlich nicht her, da die Farbe auch bei sehr langsamem Abkühlen im Vakuum bestehen bleibt, wobei freier Phosphor fortsublimiert wäre. Oberhalb 760° beginnt merkliche Dissoziation in P und N.

Phosphorpentasulfid (zu S. 474). Nach einer privaten Mitteilung von Stock neuerdings, daß das „leichter schmelzende Pentasulfid" stets etwas schwefelärmere Phosphorsulfide enthält, welche sich bei der Destillation des Pentasulfids im absoluten Vakuum bilden. Es sind Untersuchungen darüber im Gange, warum diese Beimengungen die Eigenschaften des Pentasulfids so außerordentlich stark beeinflussen.

Thiophosphorsäurederivate (zu S. 481, 482). Stock hat seine Untersuchungen über die Imido- und Nitriloderivate der Thiophosphorsäuren noch wesentlich erweitert und eine ganze Reihe ihrer Salze (NH_4, Na, Pb, Cd, Ba) dargestellt und beschrieben (Ber. Chem. Ges. **39** (1906), 1967).

Zu **Arsen:**

Arsensäure (zu S. 539). Luther nimmt (Z. f. Elektroch. **13** (1907), 296) an, daß die Säure (bei 25°) in wäßriger Lösung im wesentlichen nur in die Ionen $H^{\cdot}$ und H_2AsO_4' zerfällt, setzt nach Messungen Waldens die Beweglichkeit des Anions $l_{H_2AsO_4'} = 36{,}2$ damit $\Lambda_0 = 382$ und findet dann, ebenfalls aus Messungen Waldens, die Konstante des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes k = ca. 0,005.

Zu **Antimon:**

Über **Antimonsulfat**doppelsalze mit Erdalkali- und Silbersulfat vgl. Kühl, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 256.

Zu **Vanadium:**

Vanadichloriddoppelsalze (zu S. 707 resp. 710). Stähler (Ber. Chem. Ges. **37** (1904), 4411) hat das Doppelsalz $Rb_2VdCl_5 \cdot H_2O$ in himbeerroten Kristallen gewonnen. Es ist in Wasser und Alkohol schwer löslich und wird durch ersteres langsam unter Zersetzung. Die analogen Salze mit K, Mg, NH_4, Cs besitzen analoge Eigenschaften.

Saure **Vanadylsulfate** (s. S. 723) mannigfacher Zusammensetzung gibt Gain (Compt. rend. **143** (1906), 1154; Chem. Cbl. 1907, I, 620) als aus mehr oder weniger saurer Lösung gewinnbare Individuen an. Ihre Zusammensetzungen sind:

V_2O_4:	2	2	2	2	2
SO_3:	5	6	7	9	10
H_2O:	18	20	20	22	24

Ihre Individualitäten sind aber noch kaum als erwiesen anzusehen.

Zu **Niob** und **Tantal:**

Chlor- und **Bromoxyniobate** und **Chloroxytantalate** haben Weinland und Storz, Z. anorg. Chem. **54** (1907), 223 beschrieben.

Sachregister.



THIS BOOK IS DUE ON THE LAST DATE
STAMPED BELOW

RENEWED BOOKS ARE SUBJECT TO IMMEDIATE
RECALL

LIBRARY USE ONLY

ANNEX RETRIEVALS

LIBRARY, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, DAVIS

Book Slip-50m-12,'64 (F772s4) 458

LIBRARY USE ONLY



